

**AUFBAU UND EINSATZ EINES
ELEKTRONENTRANSMISSIONSSPEKTROMETERS
ZUR UNTERSUCHUNG VON MOLEKULAREN
ANIONEN IN DER GASPHASE**

INAUGURAL DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georg Kwiatkowski
aus Heide/Holst.

1984

AUFBAU UND EINSATZ
EINES ELEKTRONENTRANSMISSIONSSPEKTROMETERS
ZUR UNTERSUCHUNG
VON MOLEKULAREN ANIONEN IN DER GASPHASE

INAUGURAL DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georg Kwiatkowski
aus Heide/Holst.

1984

Leiter der Arbeit: Dr.E.Illenberger

1.Referent : Dr.E.Illenberger

2.Referent : Prof.H.Baumgärtel

Tag der letzten Prüfung: 19.11.1984

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1980 bis August 1984 im Institut für Physikalische Chemie der FU Berlin durchgeführt.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Baumgärtel für sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. E. Illenberger für die Überlassung eines Arbeitsplatzes, sowie die fruchtbaren Gespräche und Hinweise zu dieser Arbeit.

Gedankt sei auch allen Kollegen und Mitarbeitern, besonders Herrn Dr. H. U. Scheunemann, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie Herrn J. W. Bakker von der Universität Leiden in Holland aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Brondersma.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	Seite 3
Theorie	5
Stoßprozesse langsamer Elektronen	5
Beschreibung des Elektroneneinfangs durch Born-Oppenheimer Potentialkurven	7
Klassifizierung der Resonanzen	10
Elektronenaffinität	14
Elektronegativität	15
Induktiver Effekt	15
Mesomerer Effekt	15
Experimentelles	17
Vakuumsystem	17
Magnetfeld	19
Elektronenmonochromator	19
Detektorseite	21
Rechnereinsatz	22
Wirkungsweise des Elektronenmonochromators	24
Energieauflösung	26
Nachweis des Transmissionsstroms	28
Energieeichung	30

Dissoziative Elektronenanlagerung	33
-----------------------------------	----

Ergebnisse und Diskussion	34
---------------------------	----

Ethylen	34
---------	----

Fluor-Ethylene	36
----------------	----

Chlor-Ethylene	50
----------------	----

Chlorfluor-Ethylene	63
---------------------	----

Acryl- und Acetonitril	67
------------------------	----

Allen und Propin	69
------------------	----

Zusammenfassung der Ergebnisse	71
--------------------------------	----

Anhang	73
--------	----

Berechnung der magnetischen Flußdichte	73
--	----

Potentialverlauf im Streukammer-	74
----------------------------------	----

Nachweis-Bereich

Spannungsversorgung des Spektrometers	75
---------------------------------------	----

Funktionsweise des Lock-In Verfahrens	76
---------------------------------------	----

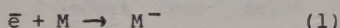
Literatur	78
-----------	----

EINLEITUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Elektronentransmissionsspektrometer konstruiert und aufgebaut. Transmissionsspektren für halogenierte Ethylene und weitere kleine Kohlenwasserstoffe werden vorgestellt und diskutiert.

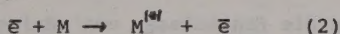
Die Elektronentransmissionsspektroskopie ist eine Methode, negative Molekülionen, die durch Anlagerung von freien Elektronen in der Gasphase erzeugt werden, zu beobachten und zu studieren. Zu diesem Zweck wird ein (möglichst) monoenergetischer Elektronenstrahl durch eine Gaszelle (Absorptionszelle) geschickt und der transmittierte Elektronenstrahl in Abhängigkeit von der Elektronenenergie registriert.

Werden Anionen durch Einfang (Absorption) von Elektronen gemäß



(M steht für ein mehratomiges Molekül)

gebildet, so fehlen diese Elektronen im transmittierten Strom. Insofern ist die Elektronentransmission (ET) analog zur optischen Absorptionsspektroskopie, wo bekanntlich die Absorption von Photonen in Abhängigkeit von der Lichtenergie gemessen wird. Die experimentellen Randbedingungen sind nun prinzipiell so, daß im transmittierten Strom immer auch diejenigen Elektronen fehlen, die gemäß



elastisch oder inelastisch an den Molekülen gestreut werden.

Im Gegensatz zu (2) ist der Elektroneneinfang (1) ein sogenannter resonanter Prozeß: da sich das Elektron nach dem Einfang in einem diskreten Zustand befindet, können auch nur Elektronen "passender" Energie angelagert werden. Aus diesem Grunde werden solche Anionen auch als Resonanzen bezeichnet.

Da Anionen nur bei bestimmten Elektronenenergien erzeugt werden können, kann man sie aus dem breiten Hintergrund der (nichtresonanten) elastischen bzw. inelastischen Streuung (2)

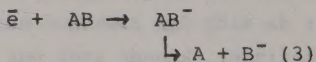
herausfiltern, indem man die Ableitung des transmittierten Stromes nach der Elektronenenergie aufnimmt (siehe: experimenteller Teil).

Die im Elektronenstoß gebildeten Anionen sind thermodynamisch immer instabil, d.h. sie können durch Autoionisation (Autodetachment) des angelagerten Elektrons wieder zerfallen. Im allgemeinen sind diese Anionenzustände auch so kurzlebig, daß sie massenspektrometrisch nicht beobachtbar sind.

Die meisten kleinen organischen Kohlenwasserstoffe (einschließlich Benzol) zeichnen sich dadurch aus, daß der elektronische Grundzustand des Anions energetisch über dem Zustand des korrespondierenden Neutralkmoleküls liegt. Definitionsgemäß besitzen diese Moleküle eine negative Elektronenaffinität. Solche Anionen können also durch Anlagerung freier Elektronen direkt erzeugt werden, und die Elektronenanlagerungsenergie gibt Auskunft über die Energielage des tiefsten, normalerweise unbesetzten Molekülorbitals.

Im Rahmen der Koopmanschen Näherung ist die ET dann das Komplement zur Photoelektronenspektroskopie (PES). In der PES bestimmt man die Energielage des Molekülorbitals, aus dem das Elektron kommt (aus dem Neutralkmolekül) und in der ET die Energielage des MO^- s, in welches das Elektron geht (zur Bildung des Anions).

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Halogenethylenen und anderen kleinen Molekülen verglichen mit Arbeiten, wo molekulare Anionen massenspektrometrisch über den Zerfall in thermodynamisch stabile negative Fragmente gemäß



beobachtet werden (Dissoziative Elektronenanlagerung).

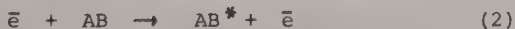
TheorieStoßprozesse langsamer Elektronen

Stoßprozesse von Elektronen mit Molekülen kann man unterscheiden in:

1. elastische Streuung

($\bar{e}$: Elektron, AB :mehratomiges Muttermolekül)

Das Elektron verliert beim Stoß mit dem Molekül praktisch keine Energie, sondern ändert nur seine Flugrichtung. Der Ursprungszustand des Neutralmoleküls bleibt also unverändert. Ganz genau betrachtet erleidet das Elektron einen Energieverlust von der Größenordnung m_e/M (m_e = Masse des Elektrons, M = Masse des Moleküls), der aber i.a. vernachlässigt werden kann.

2. inelastische Streuung

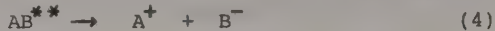
Das Elektron überträgt beim Stoß einen Teil seiner ursprünglichen Energie auf das Molekül. Je nach der Größe der übertragenen Energie können folgende Prozesse stattfinden:

- a) Anregung der Freiheitsgrade von Rotation, Schwingung und elektronischer Energie
- b) Dissoziation in neutrale Fragmente, wenn die Höhe der Energie oberhalb des Dissoziationskontinuums repulsiver elektronischer Zustände liegt:

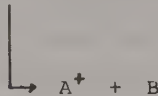


(* : Anregungsenergie)

c) Dissoziation in ein Ionenpaar bei noch höherer Energie:



d) Schließlich besteht auch noch die Möglichkeit zur Ionisation des Moleküls durch die übertragene Energie des Primärelektrons:



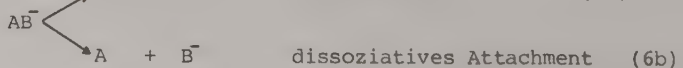
Bei allen Prozessen der elastischen und inelastischen Streuung befindet sich das Elektron vor und nach dem Stoß im Kontinuum. Es kann also einen beliebigen Teil seiner ursprünglichen Energie abgeben.

Die Produkte der Reaktionen a) bis d) können auch Überschußenergie enthalten, d.h. selbst angeregt sein.

3. Elektroneneinfangprozeß



Das Elektron wird von einem Neutramolekül eingefangen. Dies erfolgt bei bestimmten molekülspezifischen Energien und ist deshalb ein resonanter Prozeß. Die dadurch gebildeten Muttermolekülanionen nennt man deshalb auch kurz Resonanzen. Sie sind instabil und zerfallen entweder durch Emission des eingefangenen Elektrons, was auch Autoionisation genannt wird, oder durch Dissoziation, was auch als dissoziatives Elektronenattachement bezeichnet wird:



Wegen der begrenzten Lebensdauer der Resonanzen gegen Emission bzw. Autoionisation spricht man auch von temporären negativen Ionen.

Die Bildung solcher temporärer negativer Ionen erfolgt bevorzugt im Bereich niedriger Elektronenenergie (0 - 5 eV), da der Elektroneneinfangsquerschnitt mit abnehmender Energie wächst.

Beschreibung der dissoziativen Elektronenanlagerung durch Born-Oppenheimer Potentialkurven

Der Elektroneneinfangprozeß stellt im Gegensatz zur elastischen und inelastischen Streuung einen Übergang vom Kontinuum zu einem diskreten Anionenzustand dar. Wenn man die von der Kernkonfiguration abhängige potentielle Energie des gesamten Moleküls betrachtet, erhält man einen Einblick in die Energetik und Dynamik des Zerfalls des im Elektronenstoß gebildeten Molekülanions. Wegen der sich im Vergleich zum Kern schnell bewegenden Elektronen geht man bei der Berechnung von Elektronenzuständen näherungsweise davon aus, daß die Atomkerne völlig still stehen. Dies ist bekannt unter dem Namen Born-Oppenheimer Näherung und hat zur Folge, daß die potentielle Energie der Elektronen eine Funktion der Kernabstände ist.

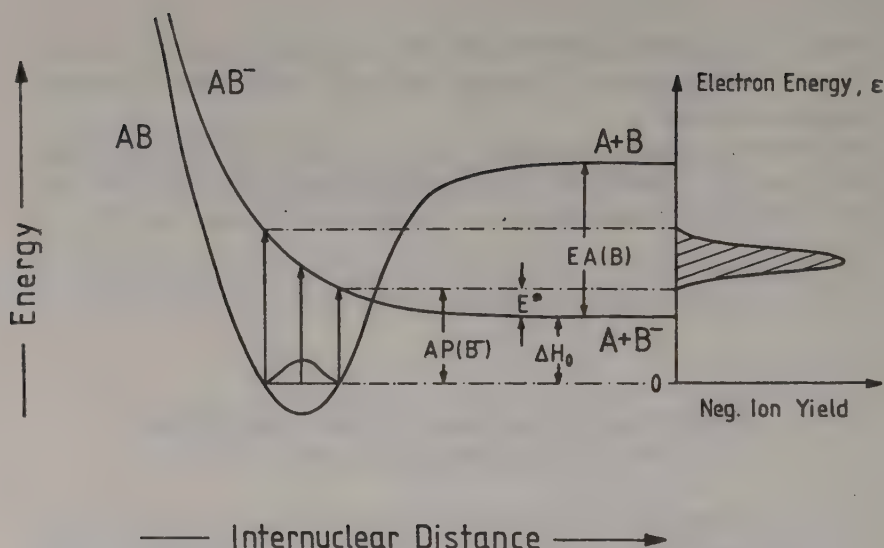


Abb.1: Potentialkurvenbild zur Beschreibung
des dissoziativen Elektroneneinfangs

Abb.1 soll den Elektroneneinfang durch ein neutrales Molekül als Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen beschreiben, die durch zwei Born-Oppenheimer Potentialkurven dargestellt werden. Die zum Neutramolekül AB gehörende Kurve beschreibt dessen Grundzustand, der ein ausgeprägtes Energieminimum aufweist, während die zum Molekülanion gehörende Kurve einen rein repulsiven Zustand darstellt, ohne solch eine Energiemulde.

Die Bezeichnungen in der Abb.1 bedeuten: $AP(B^-)$: Auftretspotential AP des negativen Fragmentes B^- , das entspricht der kleinst möglichen Elektronenenergie, die zur Bildung von B^- führen kann; $D(A-B)$: Dissoziationsenergie des Neutramoleküls; ΔH_0 : thermodynamische Minimalenergie des Prozesses; $EA(B)$: Elektronenaffinität von B ; E^* : Überschußenergie, die auftritt als Folge eines vertikalen Übergangs auf einen Bereich der

Potentialfläche des Molekülanions über der Dissoziationsasymptoten von A-B .

Formal gesehen ist die Elektronenanlagerung ein Übergang von einem Kontinuumszustand des Systems $AB + \bar{e}$ in einen damit energetisch entarteten , diskreten Zustand des Anions AB^- . Vor dem Einfang befindet sich das Zusatzelektron in großem Abstand zum Neutalmolekül AB ($r \rightarrow \infty$) mit einer Energie - die in der für diese Arbeit durchgeführte Versuche zwischen 0 und 5 eV liegen kann.

In Abb.1 stellt die dem Neutalmolekül zugeordnete Potentialkurve die untere Begrenzung ($\xi = 0, r \rightarrow \infty$) einer unendlichen Schar von Potentialkurven dar, die das Kontinuum beschreiben.

Unter der Voraussetzung der Born-Oppenheimer-Näherung kann man den Elektroneneinfang in Potentialkurvenbild als senkrechten Übergang von einem Zustand des Neutalmoleküls in einen Zustand des Anions AB^- beschreiben. Dieser senkrechte Übergang ist auch bekannt unter dem Namen Franck-Condon Übergang. Entsprechend erfolgt der Übergang von Elektronen aus dem Neutralzustand in einen durch die vertikalen Begrenzungen beschränkten Energiebereich des Anionenzustandes, der charakteristisch für jedes Molekül ist und ein ebenso von Profil und Lage her charakteristisches Elektronentransmissionsspektrum bewirkt.

Das gebildete Molekülion AB^- ist instabil und kann entweder durch Dissoziation in ein Neutralfragment und ein anionisches Fragment zerfallen oder unter Emission des Zusatzelektrons wieder in einen (angeregten) Zustand des Muttermoleküls gelangen. Beim Kernabstand $R > R(\text{Kreuzung})$ kann kein Autodetachment mehr stattfinden.

Klassifizierung der Resonanzen

Die als Ergebnis des Elektroneneinfangs erhaltenen Resonanzen werden entsprechend der Besetzung der Molekülorbitale in zwei Gruppen eingeteilt :

1. Shape- oder single particle - Resonanzen

Das eingefangene Elektron (single particle) besetzt ein normalerweise im Grundzustand freies Molekülorbital unter Beibehaltung der Grundzustandskonfiguration der restlichen Elektronen.

Das Zustandekommen der Resonanz kann man erklären, indem man Zentrifugal- und Polarisationskräfte des Moleküls in Bezug auf das Zusatzelektron betrachtet.

Nach der Gleichung
$$V(r) = -\alpha \frac{1}{r^4} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}$$

(mit V: Potential; r: Elektron-Molekül-Abstand; α : Polarisierbarkeit des Moleküls; l: Drehimpulsquantenzahl des Elektrons)

setzt sich das abstandsabhängige Potential, Zusatzelektron - Neutramolekül, zusammen aus dem anziehenden Polarisations - und dem abstoßenden Zentrifugalterm. Insgesamt erhält man eine Potentialkurve, wie sie schematisch in Abb.2 dargestellt ist. Die Form (shape) des Potentials zeigt die Ausbildung einer Potentialmulde, die durch eine Barriere nach größerem Abstand hin abgeschirmt ist und die das Elektron zu durchtunneln vermag.

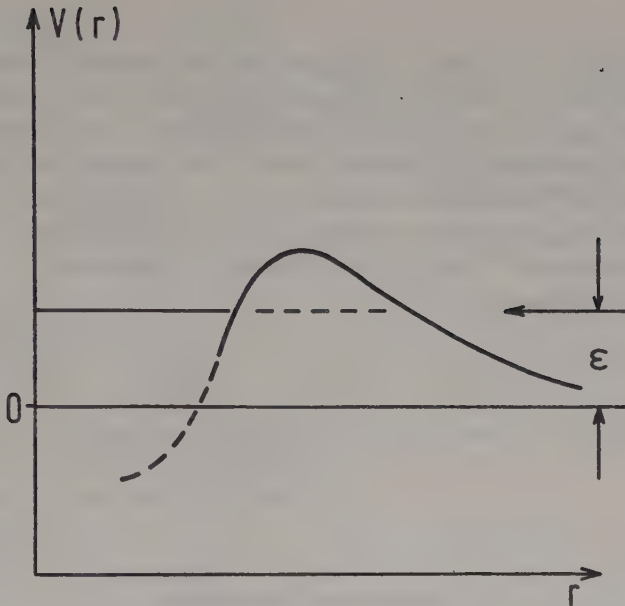
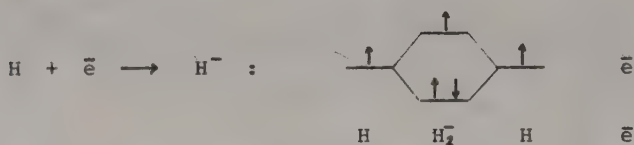


Abb.2: Effektives Wechselwirkungspotential Elektron-
Neutalmolekül für ein Elektron der Energie ϵ

Ohne die Zentrifugalkraft kann es jedoch nicht zur Ausbildung einer solchen Potentialkurve kommen, sondern nur bei Bahndrehimpulsquantenzahlen größer als Null. Folglich werden shape-Resonanzen auch nicht bei s-Elektronen ($l=0$) beobachtet. Die Lebensdauer von shape-Resonanzen richtet sich nach der Höhe der Potentialbarriere - die das eingefangene Elektron zu durchtunneln vermag - in Bezug auf die kinetische Energie dieses Elektrons. Sie liegt im Bereich von 10^{-15} bis 10^{-10} s oder länger $/l/$. - Bei kurzer Lebenszeit zeigt sich ein breiter Peak für die Resonanz, bei langer Lebenszeit erfolgt Schwingungsanregung, die zu einer Strukturierung der Resonanz führt. Rotationszustände werden ebenfalls angeregt.

Shape-Resonanzen treten im Bereich niedriger Energien (0-4eV) auf. Ein einfaches Beispiel einer shape-Resonanz stellt der Grundzustand des Wasserstoffmolekülanions H_2^- dar. Dieser wird gebildet, indem das Zusatzelektron mit einer Energie von ca. 2eV das tiefste normalerweise unbesetzte MO ($\sigma_u^* 1s$) (antibindend) temporär besetzt (siehe unten).- Laut Schulz /1/ wurden shape-Resonanzen bei allen bisher untersuchten 2-atomigen Molekülen gefunden.



Core-excited Resonanzen

Wird infolge elektronischer Anregung in einem Neutramolekül mindestens ein normalerweise besetztes MO frei, so tritt damit eine verminderte Kernabschirmung auf. Wegen der verminderten Kernabschirmung kann ein zusätzliches Elektron temporär in das Molekül eingefangen werden. Solche Resonanzen mit mindestens zwei Elektronen (ein angeregtes und ein zusätzliches) in normalerweise nicht besetzten MO's werden core-excited Resonanzen genannt.

Entsprechend der Energielage (siehe Abb.3) kann man zwei Arten von core-excited Resonanzen unterscheiden. Da die oberhalb des entsprechenden angeregten Zustands des Neutramoleküls liegenden Resonanzen durch Autoionisation in den entsprechenden angeregten Zustand gelangen können, nennt man diese open-channel, core-excited shape oder Typ II Resonanzen. Die Bildung der open-channel Resonanzen erfolgt, wie bei den shape Resonanzen, wegen der Existenz einer Potentialbarriere.

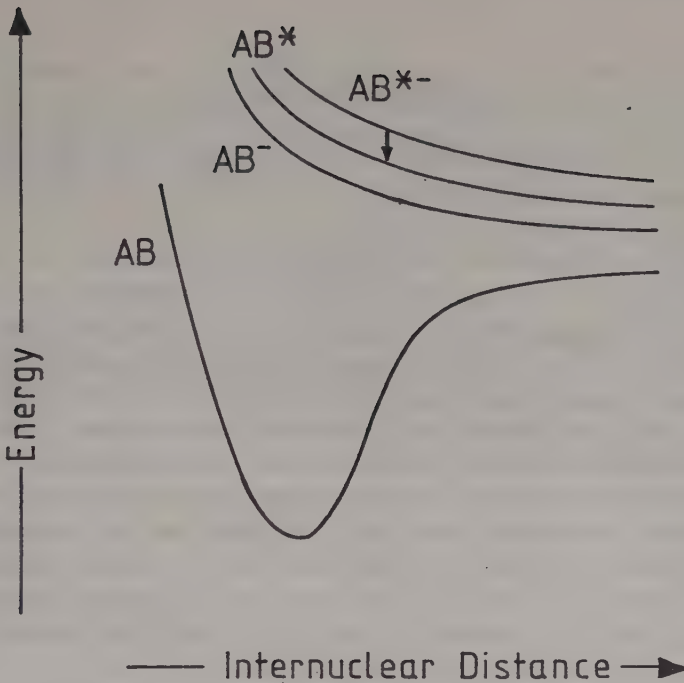


Abb.3: Potentialkurvenbild zur Energielage
von core-excited Resonanzen

Dieser Übergang durch Autoionisation in den entsprechenden Zustand des Neutramoleküls ist den energetisch tiefer liegenden Resonanzen nicht möglich, sie heißen deshalb closed-channel-, Feshbach- oder Typ I Resonanzen.

Beispiele für core excited Resonanzen findet man im Stickstoffmolekül, und zwar bei 9.2 und 11.48 eV. Die bei 9.2 eV ist assoziiert mit dem elektronisch angeregten Zustand $N_2(B^3\Pi_g)$ bei 7.4 eV, ist also eine open-channel Resonanz. Die bei 11.48 eV ist verwandt mit dem energetisch darüberliegenden Rydbergzustand $N_2(E^3I_g)$ bei 11.87 eV und deshalb eine closed-channel Resonanz.

Elektronenaffinität

Unter der Elektronenaffinität (EA) versteht man die mit der Aufnahme von Elektronen durch ein neutrales Atom oder Molekül X verbundene Energie.

Führt die Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons zu einer Absenkung der Energie des Systems $X + e^-$, so handelt es sich um ein gegen Autoionisation stabiles Anion X^- , dessen EA definitionsgemäß positiv ist.- Der EA eines neutralen Atoms entspricht das Ionisierungspotential IP des Anions: $EA(X) = IP(X^-)$ und damit dem mit der Abgabe von Elektronen eines Anions verbundene Energieunterschied, der zur Bildung des Neutralatoms führt.

Die Anziehungskraft von neutralen Atomen auf freie Elektronen ist abhängig vom Abstand. Erst beim Eintauchen des Zusatzelektrons in die zugehörige Elektronenwolke des Atoms kann, wegen der verringerten Abschirmung der positiven Kernladung durch die Elektronen, eine insgesamt attraktive Wechselwirkung resultieren, d.h. das Elektron besitzt dann eine positive EA.

Bei Molekülen tritt zusätzlich eine Abhängigkeit der potentiellen Energie von den Kernkoordinaten auf. Man unterscheidet hier zwei verschiedene EA's. Der Energieunterschied zwischen den Grundzuständen von Neutramolekül und Anion wird adiabatische EA genannt, und der Energieunterschied vom Grundzustand des Neutramoleküls, der durch einen vertikalen Übergang erreicht wird, heißt vertikale EA.

Das durch Elektroneneinfang gebundene zusätzliche Elektron beeinflusst i.a. den Bindungscharakter. Damit wird die Potentialkurve des Muttermolekülanions M^- (der Abb.1) gegen die des Neutramoleküls M verschoben, so daß in diesem Falle durch Elektronenstoß nur die vertikale EA bestimmt werden kann (vertikale EA $\neq$ adiabatische EA).

Die Erläuterung der Elektronegativität ist notwendig zum Verständnis von induktivem und resonantem Effekt, die ihrerseits bei der Interpretation der Transmissionsspektren der Fluor- und Chlor-Ethylene verwendet werden.

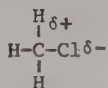
Elektronegativität

Die Elektronegativität (EN) ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms in einer Kovalenzbindung Elektronen an sich zu ziehen. Die EN der Halogene z.B. ist größer als die von Kohlenstoff.

Induktiver Effekt

Der induktive Effekt ist die Folge der Bindung zwischen Atomen unterschiedlicher EN. Das Elektronenpaar, das die σ -Bindung bildet, ist nicht symmetrisch zwischen den beiden Atomen verteilt. Dieser Effekt der ungleichen Ladungsverteilung ist bekannt unter dem Namen induktiver Effekt.

Beispielsweise übt das Cl-Atom des Methylchlorids einen negativen induktiven Effekt auf das C-Atom aus, mit dem Ergebnis, daß die Elektronendichte am Cl-Atom höher ist (δ^-) als am C-Atom (δ^+).



Resonanter-, Mesomerie- oder Konjugationseffekt

Die Verteilung der Elektronen in ungesättigten kovalenten Verbindungen wird durch die π -Orbitale stark mitbestimmt. Da die Bildung von π -MO's durch Überlappung von AO's erfolgt, die senkrecht zur Verbindungslinie zweier Bindungspartner liegen, ist die räumliche Ausdehnung dieser Orbitale wesentlich größer als die von σ -Orbitalen.

Konjugierte Doppelbindungen bilden π -MO's, die sich über die ganze Konjugationskette erstrecken. Deshalb üben Substituenten einen Einfluß auf die gesamte π -Elektronendichte des Moleküls aus. Der -M-Effekt eines endständigen Cl-Atoms im 1-Chlorbutadien beispielsweise, wird durch den mesomeren Effekt bis zum C-Atom Nr.4 weitergeleitet.

Experimentelles

Vakuumsystem

Überblickmäßig ist der Versuchsaufbau in Abb.4 dargestellt. Der Vakuumbereich, der durch ein Rohrsystem realisiert ist, besteht aus zwei Kammern, die getrennt gepumpt werden und nur durch ein Loch ($\varnothing$ 5mm) zum Durchtritt der Elektronen miteinander verbunden sind. Auf diese Weise wird das Gebiet der Elektronenstrahlerzeugung ausreichend freigehalten von dem in die Reaktionskammer einströmenden Probegas.

Ohne Gas erzielt man einen Druck von etwa 10^{-7} mb in der gesamten Apparatur. Mit Gas beträgt der Druck auf der Monochromatorseite etwa 10^{-6} mb bei etwa 10^{-3} mb im Probenraum.

Zur Führung der Elektronen und zur Monochromatisierung des Elektronenstrahls ist ein magnetisches Feld notwendig, das durch eine Magnetspule, die den Vakuumbereich umgibt, erzeugt wird.

Alle elektrischen Anschlüsse zur Steuerung von Monochromator, Streukammer und Abbremsystem, sowie die Anschlüsse zu den Ionisationsmanometern, der Abgriff des Transmissionsstroms und der Gaseinlaß werden über Durchführungen aus dem Vakuumsystem herausgeführt.

Beschreibung der einzelnen Elemente des Spektrometers

Pumpen

Zur Erzeugung der niedrigen Drucke (Hochvakuum) wird jeweils eine Vorpumpe (Ölschieberpumpe) mit vorgeschalteter Turbomolekularpumpe verwendet. Die Gasförderung beträgt auf der Monochromatorseite (Pumpstand 1) 270 l/s und auf der Detektorseite (Pumpstand 2) 200 l/s.

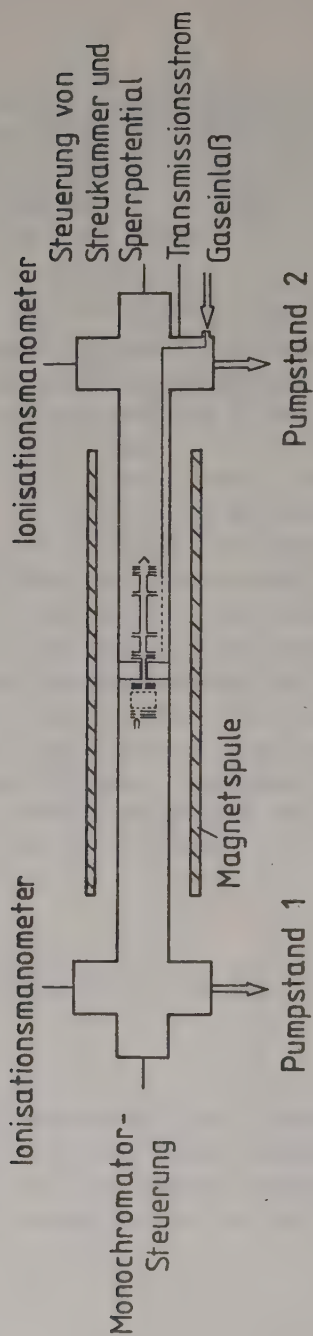


Abb. 4: Versuchsaufbau

Magnetfeld

Der Feldlinienverlauf einer stromdurchflossenen Spule ist nur in einem begrenzten mittleren Bereich konstant und ändert sich zunehmend zu den Spulenenden hin. Damit Monochromator und Detektorsystem noch im Bereich des homogenen Magnetfeldes liegen, wurde eine entsprechend lange Spule gewählt. Abb.4 gibt die Längenverhältnisse maßstabsgetreu wieder.

Um Störungen des Magnetfeldes zu vermeiden wurde als Material für die Vakuumrohre magnetfreier Edelstahl verwendet. - Durch die Hitzeentwicklung der Spule erfolgt ein permanentes Ausheizen der Aparatur bei ca. 100°C .

Elektronenmonochromator

Die aus einem Glühdraht austretenden Elektronen haben eine Energieverteilung mit einer Halbwertsbreite von ca. 0.5 eV. Zur Ausblendung eines Elektronenstrahls mit möglichst einheitlicher kinetischer Energie aus dem gesamten Energiespektrum wird ein Monochromator verwendet. Um auch niederenergetische Elektronen produzieren zu können, wurde ein trochoidaler Elektronenmonochromator (TEM) konstruiert, der erstmals von Statmatović und Schulz realisiert wurde /2/, mit einem Aufbau entsprechend Abb.5.

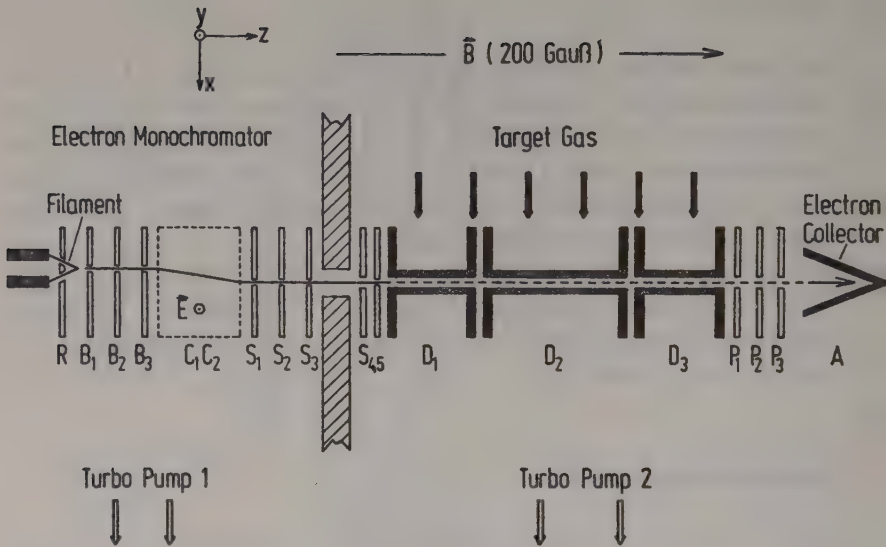


Abb.5: Halbschematische Darstellung
des Elektronentransmissionsspektrometers

Die aus dem Glühdraht (Filament) austretenden Elektronen werden von sogenannten Blenden mit der Bezeichnung B1, B2 und B3 von der Elektronenquelle weg befördert in Richtung zum elektrischen Kondensator, der in Abb.5 mit C1,C2 bezeichnet ist. Nach Durchlaufen des Monochromatisationsbereiches (siehe: Wirkungsweise des Elektronenmonochromators) wird der Elektronenstrahl weiterbefördert mit den Blenden S1 bis S3 in Richtung zum Reaktionsgebiet.

Wegen der guten Oberflächeneigenschaften von Molybdän sind alle Elemente des Monochromators und des Detektorsystem daraus gefertigt.

Die Blenden sind kreisförmige Scheiben (ϕ 30 mm, Dicke 1,5 mm) aus Molybdän mit einem Loch zum Durchlaß für die Elektronen. Jede

Blende führt ein elektrisches Potential und übt demzufolge eine Kraft auf die Elektronen aus. Die Durchtrittsöffnungen für den Elektronenstrahl sind von ϕ 1 mm außer B3 mit ϕ 0,5 mm zur Ausblendung von möglicherweise reflektierten Elektronen.

Das zur Monochromatisierung nötige elektrische Feld (siehe: Wirkungsweise des Elektronenmonochromators) liefert ein Kondensator (ϕ 30 mm), dessen Plattenabstand 2,5 mm beträgt.

Blenden- und Kondensator sind stapelförmig angeordnet. Als isolierende Abstandshalter dienen Rubinkugeln (ϕ 1,5 mm), die eingepaßt sind in Bohrungen (ϕ 1 mm), von denen jeweils sechs auf einem Kreis (ϕ 26 mm) gleichmäßig verteilt sind. Durch die Rubinkugeln erhalten die Monochromatorelemente einen Abstand von jeweils 1 mm. Zusammengehalten wird diese Konstruktion durch den Druck einer Endplatte (ϕ 60 mm), die vor der Blende B1 liegt. Die Endplatte ist durch vier Haltestangen mit dem Flansch F verbunden und wird mit Schrauben gegen die Monochromatorelemente gedrückt.

Detektorseite

Auf der Detektorseite kann man drei Bereiche voneinander unterscheiden, in denen die Bauelemente elektrisch leitend miteinander verbunden sind:

1. die Streukammer mit den Blenden S4, S5 und den kondensatorartigen Segmenten D1, D2 und D3
2. das Elektronenbremssystem mit den Blenden P1, P2 und P3
3. den Elektronenauffänger A

Ebenso wie der Monochromator wurde die Detektorseite stapelförmig aufgebaut mit Rubinkugeln als Abstandshalter und einer Endplatte, die einen Druck ausübt in Richtung zum Flansch F und so die Konstruktion zusammenhält.

Die Blendendurchmesser betragen ebenfalls 30 mm, jedoch sind die zentrischen Durchtrittsöffnungen für den Elektronenstrahl von 5 mm Durchmesser. Ebenso breit ist der Spalt, den die Segmente D1 bis D3 in x-Richtung freilassen.

Der zylinderförmige Elektronenauffänger hat einen Anfangsdurchmesser von 12 mm.

Während des Betriebs des Spektrometers wird der Streukammerbereich sinusförmig mit einer Spannung moduliert. Das bewirkt eine Modulation der Energie des vom Monochromator kommenden Elektronenstrahls. Dies ist notwendig zur Anwendung des Lock-In Verfahrens auf den am Auffänger A ankommenden Strom (siehe: Nachweis des Transmissionsstroms) .

Damit möglichst alle Elektronen, die das Bremssystem passiert haben, auf den Auffänger A gelangen, liegen Streukammer und Bremssystem zusätzlich an einem Potential von ca. 5 eV unterhalb von A, so daß von P3 nach A eine Beschleunigung der Elektronen stattfindet.

An das Elektronenbremssystem wurde ein Sperrpotential von ca. 100 mV gegen S2 gelegt (siehe: Anhang). Gestreute Elektronen haben eine verminderte Energie in z-Richtung und können infolgedessen die Potentialbarriere nicht überwinden, so daß der am Auffänger A ankommende Transmissionsstrom nur aus den ungestreuten Elektronen gebildet wird.

Im einzelnen werden aus dem Primärstrahl eliminiert:

- inelastisch gestreute Elektronen
- elastisch gestreute Elektronen, die zwar ihre ursprüngliche Gesamtenergie erhalten haben, jedoch unter Verminderung der Energie in z-Richtung zugunsten einer schraubenförmigen Drehbewegung längs der Magnetfeldlinien
- kurzzeitig eingefangene Elektronen, die nach der in alle Raumrichtungen stattfindenden Emission aus den gebildeten Anionen nicht mehr genügend axiale Energie besitzen, um das Sperrpotential zu überwinden.

Rechnereinsatz

Zur Steuerung der Elektronenenergie und zur Datensammlung wird ein Rechner (Minc-11) benutzt. Die dort abgespeicherten Daten können sowohl auf dem Bildschirm sichtbar gemacht als auch an einen Plotter weitergeleitet werden (siehe Abb.6).

Zur Verminderung statistischer Fehler wurden bei jeder Messung zwei Durchläufe gemacht und aufaddiert. Jeweils vor und nach einer Messung wurde als Energiestandart das Spektrum des Stickstoffs aufgenommen.

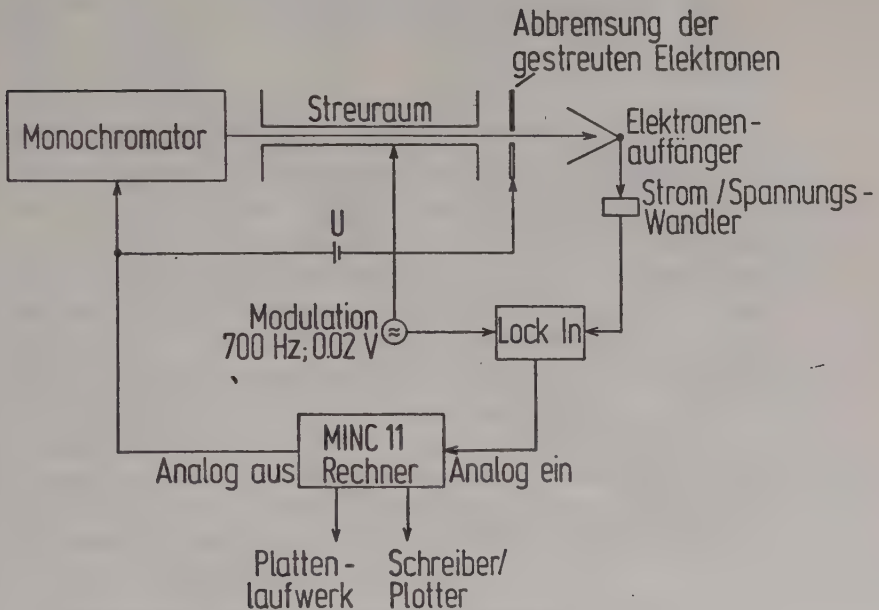


Abb.6: Blockschaltbild

für die Elektronentransmissionsspektroskopie

Wirkungsweise des Elektronenmonochromators

Die aus der Wolfram-Glühkathode austretenden Elektronen werden längs des in z-Richtung angelegten Magnetfeldes $\vec{B}$ aufgespult und über die an den Blenden B1 bis B3 anliegenden Potentiale in das Kondensatorfeld $\vec{E}$ geführt. Dies verläuft in y-Richtung und damit senkrecht zum magnetischen Feld. Die in diesem Bereich der gekreuzten Felder stattfindende Bewegung der Elektronen wird ausgenutzt, um sie nach ihren Energien zu trennen.

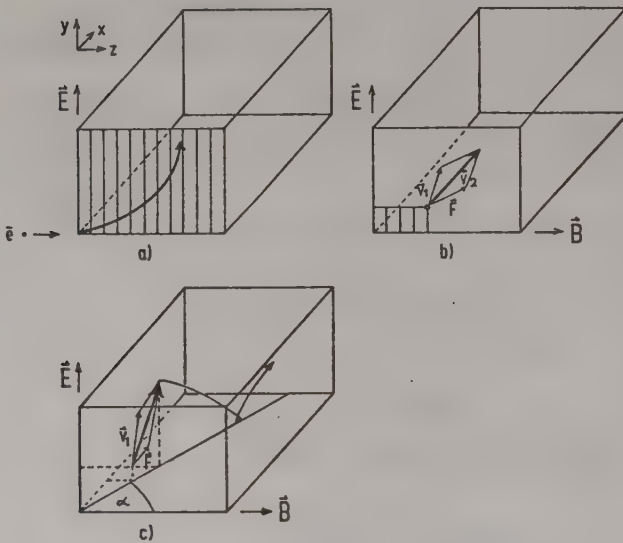


Abb.7: Bewegung der Elektronen im elektrischen und magnetischen Feld

Die Bahnbewegung der Elektronen ist am besten durch die Projektion

in die xz-Ebene zu veranschaulichen. Hierbei betrachtet man Elektronen ohne Querkomponente mit alleiniger Bewegung in z-Richtung. - Ohne Magnetfeld erfahren die Elektronen unter der Einwirkung der elektrostatischen Kraft eine Beschleunigung in Richtung von $\vec{E}$ (siehe Abb.7a). Ein senkrecht dazu angelegtes Magnetfeld $\vec{B}$ bringt die Elektronen durch Einwirkung der Lorentzkraft auf eine gekrümmte Bahn (siehe Abb.7b,c). Wenn die Krafteinwirkung umgekehrt zum elektrischen Feld ist wird schließlich der Bahnnumkehrpunkt erreicht. Insgesamt führen die Elektronen also trochoidale Bahnen aus /3/, deren Projektion auf die xz-Ebene mit einem der kinetischen Energie entsprechenden Ablenkungswinkel verbunden ist.

Beschreiben läßt sich die Bewegung der Elektronen durch folgende Formel:

$$d\vec{v}_0/dt = - (e/m) (\vec{E} + (\vec{v}_0 \times \vec{B}))$$

mit v_0 : Geschwindigkeit, t: Zeit, $\vec{E}$: elektrisches Feld, $\vec{B}$: Magnetfeld, e: Ladung eines Elektrons, m: Masse eines Elektrons.

Aus dem nach seiner kinetischen Energie in x-Richtung nach dispergierten Elektronenstrahl wird mit Hilfe von S1 nur ein nach Maßgabe von $\vec{E}$, $\vec{B}$ und der Blendenöffnung von S1 definierter Teil der Gesamtelektronen herausgefiltert, mit einer Energiestreuung von <100 meV.

Die Beträge von $\vec{E}$ und $\vec{B}$ sind so gewählt, daß der Knotenabstand der Trochoiden klein gegen die Blendenöffnungen bleibt und deshalb Phasenbeziehungen in den Elektronenbahnen keine Rolle spielen.

Die folgenden Blenden S2 und S3 bringen die energieselektierten Elektronen auf die gewünschte Energie.

Energieauflösung des Monochromators (TEM)

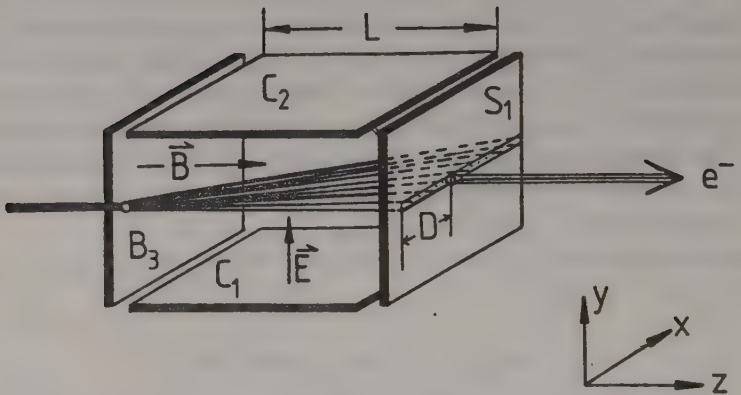


Abb.8: Dispersion des Elektronenstrahls unter der Wirkung des gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldes

Vom geometrischen Aufbau des Monochromators (Abb.8) ist die relative Energieauflösung eines TEM gegeben durch /2/ :

$$\Delta \epsilon / \epsilon = 2 \Delta D / D$$

mit $\Delta D : \phi_1 + \phi_2$; ϕ_1 : Blendenöffnung von B3; ϕ_2 : Blendenöffnung von S1; $\Delta \epsilon$: Energiebreite; ϵ : Energie, mit der die Elektronen das Selektionsgebiet passieren; D: Ablenkstrecke.

Es besteht nach der obigen Formel eine Proportionalität zwischen $\Delta \epsilon$ und ϵ , weshalb die Eintrittsenergie der Elektronen in den

Selektionsbereich möglichst gering sein sollte. Prinzipiell erfolgt also eine Verbesserung der Energieauflösung mit sinkendem Durchmesser des Durchtrittslochs von B3 und S1, was jedoch mit einer Abnahme des Elektronenstroms gekoppelt ist. Ein guter Kompromiß wurde mit $\phi_1 = 0.5\text{mm}$ und $\phi_2 = 1\text{mm}$ gewählt. Man erhält so einen Strom von ca. 10nA bei einer Halbwertsbreite von 100meV .

Die Abbremsung der aus der Kathode emittierten Elektronen erfolgt durch entsprechend gewählte Potentiale an B2 und B3.

Eine Verschlechterung der Energieauflösung wird verursacht durch das Potentialgefälle, daß sich wegen des endlichen Durchmessers von ϕ_1 längs des Durchmessers des Elektronenstrahls mit $E \cdot \phi_1$ aufbaut.

Insgesamt wird die Fußbreite der Energieauflösung folgendermaßen beschrieben:

$$\Delta E = (2\Delta D/D)E + e \cdot E \cdot \phi_1$$

bzw. unter Einbeziehung der Monochromatorgeometrie:

$$\Delta E = (E^2 \cdot L^2 \cdot m / B^2 \cdot D^3) (\phi_1 + \phi_2) + e \cdot E \cdot \phi_1$$

Bei typischen Werten von $E=250\text{ V/m}$, $B=200\text{ G}$, einer Kondensatorlänge von $L=0.025\text{m}$ und einer Ablenkstrecke von $L=0.002\text{m}$ ergibt sich ΔE zu 120meV .

Nachweis des Transmissionsstroms

Wie schon erwähnt wurde, bildet ausschließlich der mit dem Probegas nicht wechselwirkende Teil der Elektronen den auf dem Auffänger A ankommenden Transmissionsstrom. Die Bildung von Anionen zeigt sich im einfachen Transmissionspektrum oft nur als schwache Strukturierung.

Besonders bei großen Änderungen des totalen Elektronenstreuquerschnitts Q_t gegen die Elektronenenergie ($dQ_t/d\varepsilon$ groß) können solche schwachen Strukturen aus dem hohen Hintergrund der elastischen und inelastischen Streuung durch Anwendung des Lock-In Verfahrens herausgefiltert werden; denn Q_t setzt sich summarisch zusammen aus Q_{Einfang} , $Q_{\text{elast.}}$ und $Q_{\text{inelast.}}$, und im Falle des Elektroneneinfangs ist $dQ_{\text{Einfang}}/d\varepsilon$ dominierend. Zur Anwendung des Lock-In Verfahrens (genaue Funktionsweise siehe Anhang) moduliert man den Streuraum mit einer Wechselspannung von ca. 0.020V und 540Hz. Der auf dem Elektronenauffänger ankommende Transmissionsstrom wird über einen Strom-Spannungswandler dem Lock-In-Verstärker zugeführt und synchron mit der Modulationsfrequenz gemessen und verstärkt (siehe Abb.6).

Mathematisch gesehen, bewirkt das Lock-In Verfahren eine Differenzierung der Transmissionsstromkurve nach der Elektronenenergie. Ausgehend vom Lambert-Beerschen Gesetz erhält man für den Transmissionsstrom:

$$I(\varepsilon) = I_0 \exp(-N Q_t L) \quad (1)$$

mit ε : kinetische Energie in z-Richtung; $I(\varepsilon)$: transmittierter Strom; I_0 : Primärstrom; L : Länge der Streukammer; N : Teilchenzahldichte in der Streukammer. - Hierin ist Q_t und damit auch I , von der Energie der Elektronen abhängig.

Durch Ableitung des transmittierten Stromes nach der Elektronenenergie erhält man:

$$dI/d\varepsilon = - I_0 N L (dQ_t/d\varepsilon) \exp(-N Q_t L) \quad (2)$$

Bei kleinen Änderungen von Q_t bleibt der Exponentialterm in etwa konstant, so daß man näherungsweise schreiben kann:

$$dI/d\varepsilon \sim dQ_t/d\varepsilon \quad (3)$$

dI und dQ_t sind einander direkt proportional. Das bedeutet eine große Schwankung der Ableitung des Transmissionsstroms bei sich schnell änderndem Elektroneneinfangsquerschnitt und somit eine besonders gute Nachweismöglichkeit von Resonanzen mit großem $dQ_t/d\varepsilon$, trotz eines relativ kleinen Elektronenfangsquerschnitts.

Da nach Gleichung (2) $dI/d\varepsilon$ abhängig ist von der Teilchenzahldichte, erhält man das maximale Modulationssignal durch die Bedingung:

$$d (dI/d\varepsilon)/dN = 0$$

Ausdifferenziert ergibt sich schließlich :

$$Q_t N L = 1$$

Bei einer Streulänge von $L=10\text{cm}$, einem typischen Streuquerschnitt von $Q_t=10 \text{ \AA}^2$ und N von 10^{14}cm^{-3} erhält man einen optimalen Druck von $3.7 \cdot 10^{-3} \text{mb}$, der auch in der Praxis für die durchgeführten Messungen als optimal gefunden wurde.

Energieeichung

Der Verlauf der Elektronenstromkurve in Abhängigkeit von der Elektronenenergie - ohne Probegas in der Streukammer - ist in Abb.9 dargestellt. Bei 0 eV setzt der Stromfluß ein und erreicht nach ca. 100 meV maximale Intensität. Im Idealfall bleibt der Stromfluß konstant, was in der Praxis durch sorgfältiges Abstimmen aller Potentiale des Monochromators auch in etwa erreicht wird. Dementsprechend enthält die nach der Elektronenenergie abgeleitete Transmissionskurve (siehe Abb.9) auch nur einen Peak, der den Stromeinsatz repräsentiert.

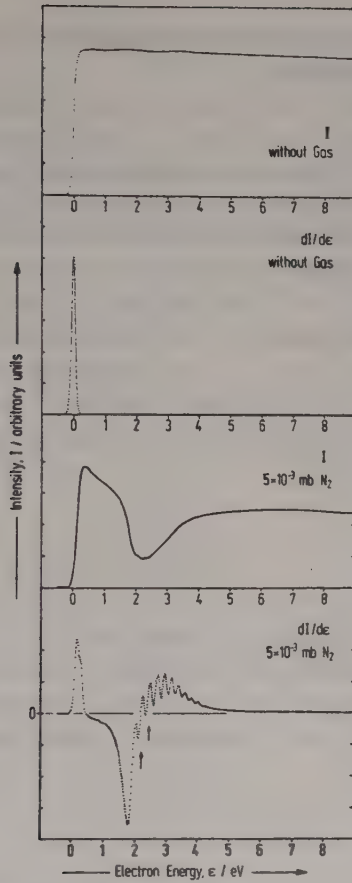


Abb.9:a) Transmittierter Strom in Abhängigkeit von der Elektronenenergie
 b) Differenzierte Stromkurve im Lock-In Verfahren gemessen
 c) Transmittierter Strom in Anwesenheit von Stickstoff in der Streukammer
 d) Differenzierte Stromkurve in Anwesenheit von Stickstoff

Zur Energieeichung wurde die Transmissionsstromkurve ($dI/d\varepsilon$) des Stickstoffs verwendet.

In Abb.9 zeigt sich das Ergebnis der Anwendung des Lock-In Verfahrens ganz deutlich. Die Resonanzen mit stark energieabhängigem Elektroneneinfangsquerschnitt, die im Energiebereich von etwa 1.8 bis 4.0 eV auftreten, sind im einfachen Transmissionsspektrum nur als schwache Strukturen zu erkennen und treten nach Anwendung des Lock-In Verfahrens deutlich hervor.

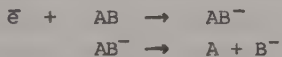
Als Energiestandart dienen die Kurvenwendepunkte mit 2.20 und 2.45 eV.

Dissoziative Elektronenanlagerung (DEA)

Zur Ergänzung der aus der ET gewonnenen Daten eignen sich sehr gut die Ergebnisse der dissoziativen Elektronenanlagerung (DEA), wo die entstehenden negativen Ionen massenspektrometrisch gemessen werden.

Diese Technik wird schon seit einiger Zeit im hiesigen Institut angewandt, so daß die hier erzielten Ergebnisse der ET mit denen der DEA verglichen werden können.

Während die ET Elektroneneinfangprozesse anzeigt, erteilt die DEA Auskunft über das Schicksal der Muttermolekülanionen AB^- , die als Folge des Elektroneneinfangs entstehen:



Zerfallen die (angeregten) instabilen Muttermolekülanionen AB^- durch Dissoziation, so entstehen dabei Tochteranionen B^- , die mit Hilfe der DEA massenanalytisch nachgewiesen werden können. Die erhaltenen Spektren sind Ionenausbeutekurven von Tochteranionen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.

Wie schon im Kapitel "Theorie" dargestellt wurde, läßt sich der dissoziative Elektroneneinfang durch Born-Oppenheimer Potentialkurven darstellen (siehe Abb.1). Unter Kenntnis der Dissoziationsenergie $D(A-B)$ eines Fragmentes, der überschußenergie E^* und dem aus der DEA gewonnenen Auftrittspotential AP läßt sich schließlich die Elektronenaffinität des Fragmentes B^- ermitteln. In dieser Arbeit wurden die Ergebnisse der ET durch die Ergebnisse der DEA ergänzt, die von Heni et al./4/ für die Fluorethylene, Kaufel et al./5/ für die Chlorethylene und Illenberger et al./6/ für die Chlorfluorethylene gefunden wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Ethylen

Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind substituierte Ethylene. Deshalb ist das Verhalten des unsubstituierten Ethylens ebenfalls von Interesse.

Walker und Bowman /7,8/ haben bei Elektronenstreuexperimenten eine isolierte Resonanz des Ethylens bei 1.8 eV gefunden. Das ist das Ergebnis des Elektroneneinfangs in das tiefste normalerweise unbesetzte MO. Diese shape-Resonanz wird im Transmissionsspektrum ebenfalls bei 1.8 eV gefunden. Der Grundzustand des Ethylenanions, $C_2H_4^- (^2\Sigma)$, ist also im Elektronenstoß direkt erreichbar, und die (vertikale) Elektronenaffinität ist definitionsgemäß negativ.

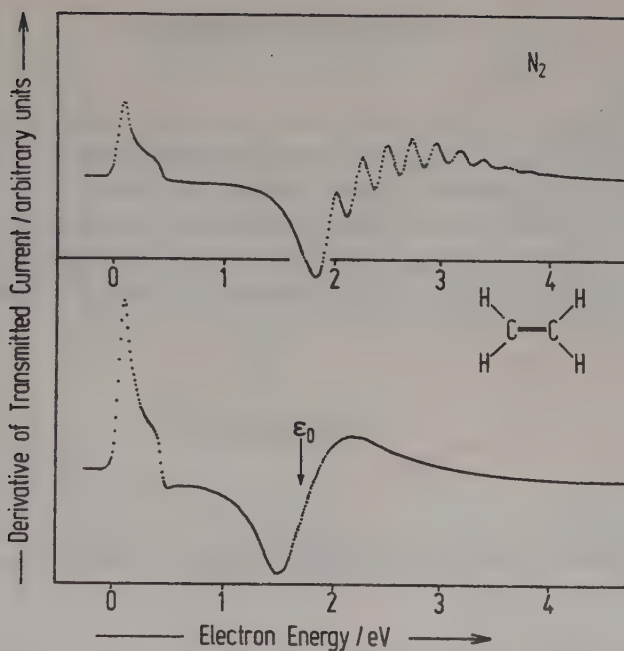


Abb.10: Transmissionsspektrum von Stickstoff und Ethylen

Abb.10 zeigt das Transmissionsspektrum von Ethylen und zum Vergleich noch einmal das von Stickstoff. Die bei ca. 0.5 eV auftretende Schulter ist keine Besonderheit des Spektrums von Ethylen, sie tritt auch beim N_2 auf und ist möglicherweise das Ergebnis der Streuung langsamer Elektronen.

Substituierte Ethylene

Substituierte Ethylene wurden mit Hilfe der ET im Hinblick auf die Veränderung der Energielage der shape Resonanz (π^* -Orbital) im Verhältnis zum unsubstituierten Ethylen untersucht.

Die in Transmission erhaltenen Ergebnisse werden verglichen mit einer Arbeit /4/, in der der Zerfall der Fluorethylenanionen in thermodynamisch stabile negativ geladene Fragmente studiert wurde.

Fluor-Ethylene

Folgende mit Fluor substituierte Ethylene wurden mit der ETS untersucht:

Fluorethylen, trans-1,2-Difluorethylen, cis-1,2-Difluorethylen, 1,1-Difluorethylen, Trifluorethylen und Tetrafluorethylen.

Die erhaltenen Spektren sind den Abb.11 und 12 zu entnehmen. Dargestellt ist die 1. Ableitung des Transmissionsstroms (dI/dE) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, in einem Bereich von 0 bis ca. 5 eV. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Energielagen entsprechen den Minima der ohne Lock-In Verstärker zu erhaltenden Transmissionsstromkurven.

Eindeutig sichtbar ist die Verschiebung der Resonanzen hin zu höheren Energien mit zunehmender Fluorierung. Während das Resonanzmaximum beim Monofluorethylen noch bei 1.9 eV liegt, erreicht es beim Tetrafluorethylen einen Wert von 3 eV, wie auch aus Tabelle 1 zu entnehmen ist. - Mit in die Tabelle aufgenommen sind noch die Werte von Burrow et al., die ebenfalls in einem Transmissionsexperiment ermittelt wurden. /16/ - Die Elektronenanlagerungsenergie, d.h. die negative EA nimmt also mit der Fluorierung zu.

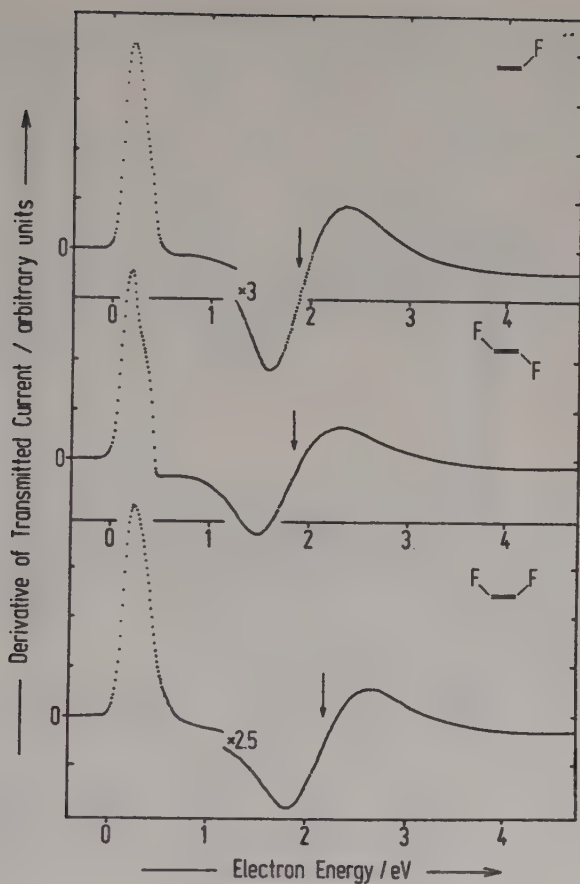


Abb.11: Transmissionsspektren von Fluorethylen
und 1,2-Difluorethylen (cis und trans)

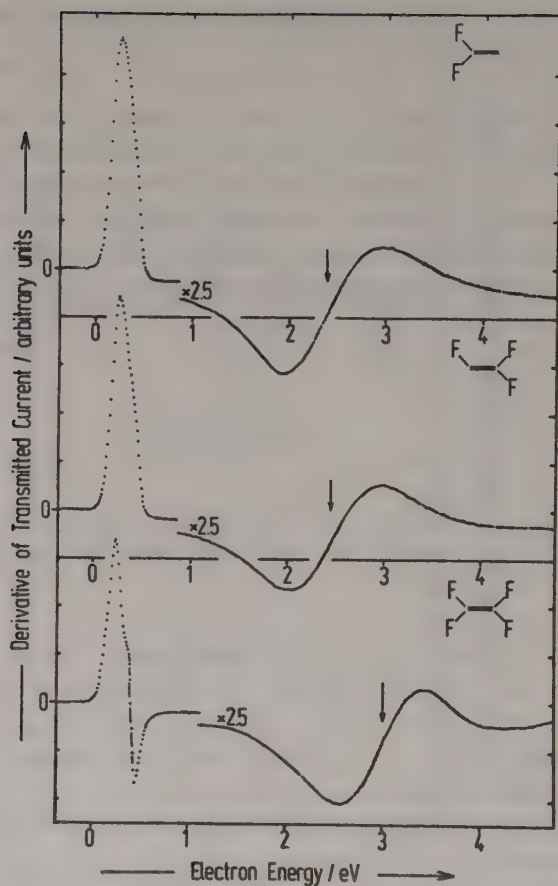


Abb12: Transmissionsspektren von 1,1-Difluorethylen, Trifluorethylen und Tetrafluorethylen

Bei Betrachtung von induktivem und resonantem Effekt würde man eher das Gegenteil erwarten: da Fluor wesentlich elektronegativer als Kohlenstoff ist, üben Fluorsubstituenten auf die Kohlenstoffdoppelbindung einen stark elektronenziehenden induktiven Effekt (-I) aus. Infolge des großen Energieunterschiedes zwischen π^* und F(p)-Orbital müßte dieser stabilisierende Effekt größer sein, als der destabilisierende Effekt der Resonanzwechselwirkung des π^* -Orbitals mit den senkrecht zur Molekülebene stehenden ungepaarten p-Orbitalen des Fluors.

Eine Erklärung hierfür kann man sich ableiten aus der Betrachtung der Elektronenaffinitäten.

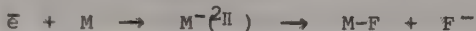
Zwar nimmt die gemessene vertikale Elektronenanlagerungsenergie mit der Fluorierung zu, jedoch gibt es Hinweise für eine Abnahme der adiabatischen Elektronenanlagerungsenergie, nämlich /9/ :

1. eine Zunahme der Halbwertsbreite der Resonanzen mit zunehmender Fluorierung, was bedeutet, daß die Potentialfläche des Muttermolekülanions im Franck-Condon Bereich stärker repulsiv ist und die Differenz von vertikaler und adiabatischer Elektronenaffinität zunimmt
2. Rechnungen /10/ ergaben sogar eine Stabilisierung der adiabatischen Anionen mit zunehmender Fluorierung
3. die Existenz der Anionen CH_2F_2^- und C_2F_4^- , die in Tieftemperaturmatrizen isoliert werden konnten, während das Ethylenanion in der kondensierten Phase noch nie beobachtet werden konnte
4. ergab sich bei der Berechnung der Gleichgewichtsgeometrien /10/ eine Tendenz zur Ausbildung der energieärmeren Sesselform mit steigender Fluorierung (siehe Abb.13). Der Neigungswinkel zur C-C - Achse beträgt beim Ethylenanion noch 38° , ist beim C_2F_4^- aber immerhin schon 55° . Das kann als Abnahme des π^* -Bindungscharakters hin zu $\sigma^*\text{MO's}$ interpretiert werden.

Außerdem nehmen die Relaxationsenergien mit der Fluorierung so zu, daß trotz der Destabilisierung der "vertikalen" Anionen eine Stabilisierung der "adiabatischen" Anionen resultiert.

Die Abb.14 bis 19 zeigen die von Heni et al./4/ angefertigten Spektren der dissoziativen Elektronenanlagerung. Die Ionenzählraten sind in willkürlichen, aber vergleichbaren Einheiten angegeben.

Im unteren Energiebereich zeigt sich eine Resonanz, die sich von 2.05 eV beim Monofluorethylen auf 3.0 eV beim Tetrafluorethylen verschiebt und damit der Energielage der in der ET gefundenen 1. Resonanz entspricht (siehe auch Tab.1) Stets tritt dabei das Fluoranion auf, weil der Zerfallskanal



(mit M: Fluorethylen, M-F: um 1 F-Atom gemindertes Muttermolekül)

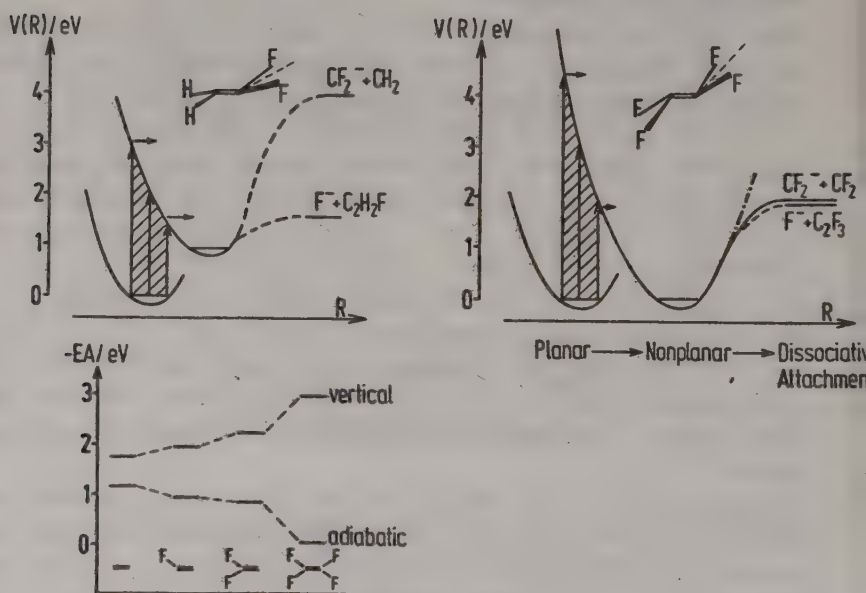


Abb.13: Eindimensionales Potentialkurvenbild für die dissoziative Elektronenanlagerung an 1,1-Difluorethylen und Tetrafluorethylen (oben). Vertikale und adiabatische EA's (unten).

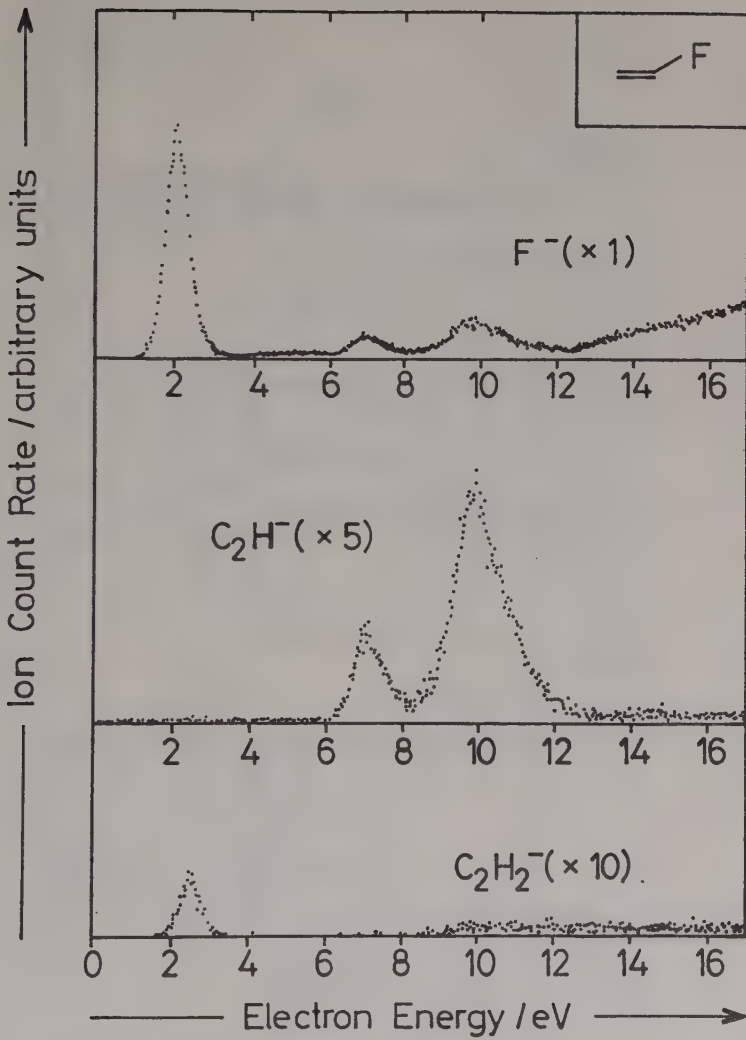


Abb.14: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus Monofluorethylen

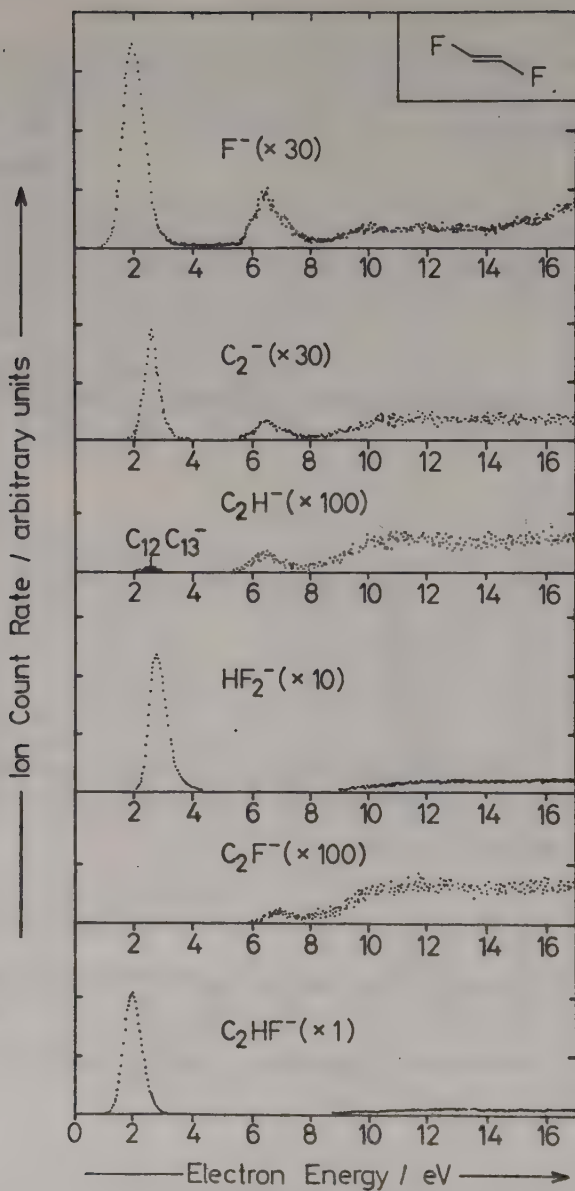


Abb.15: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,2-Difluorethylen (trans)

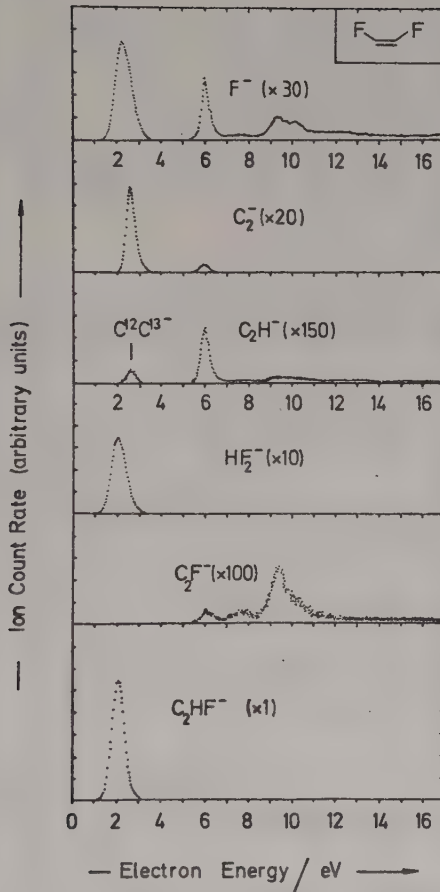


Abb.16: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,2-Difluorethylen (cis)

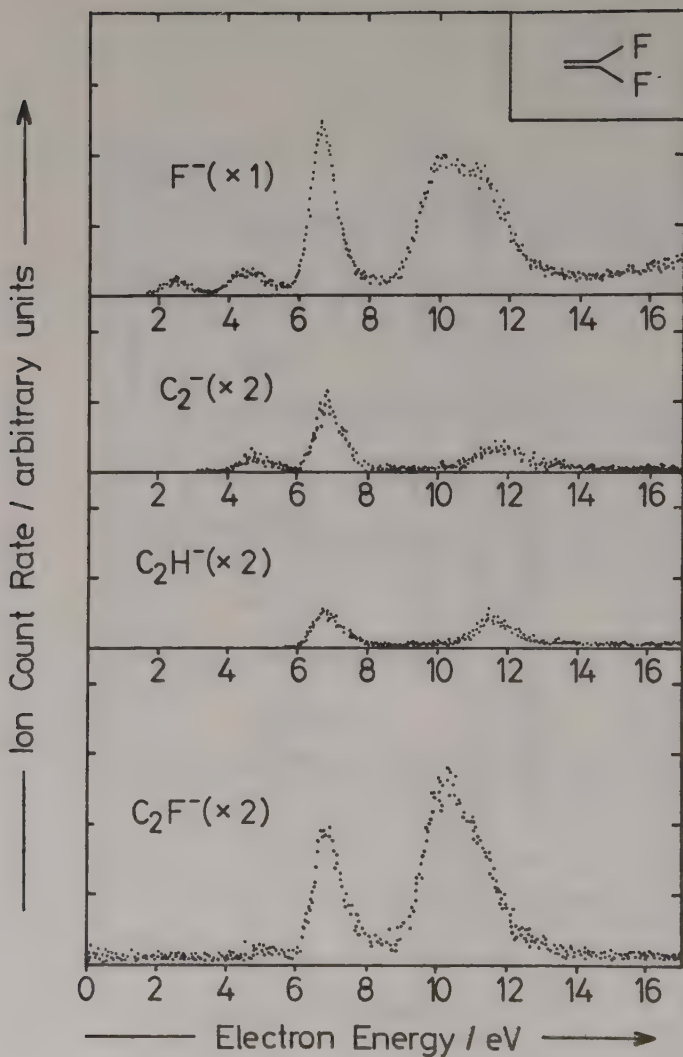


Abb.17: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,1-Difluorethylen

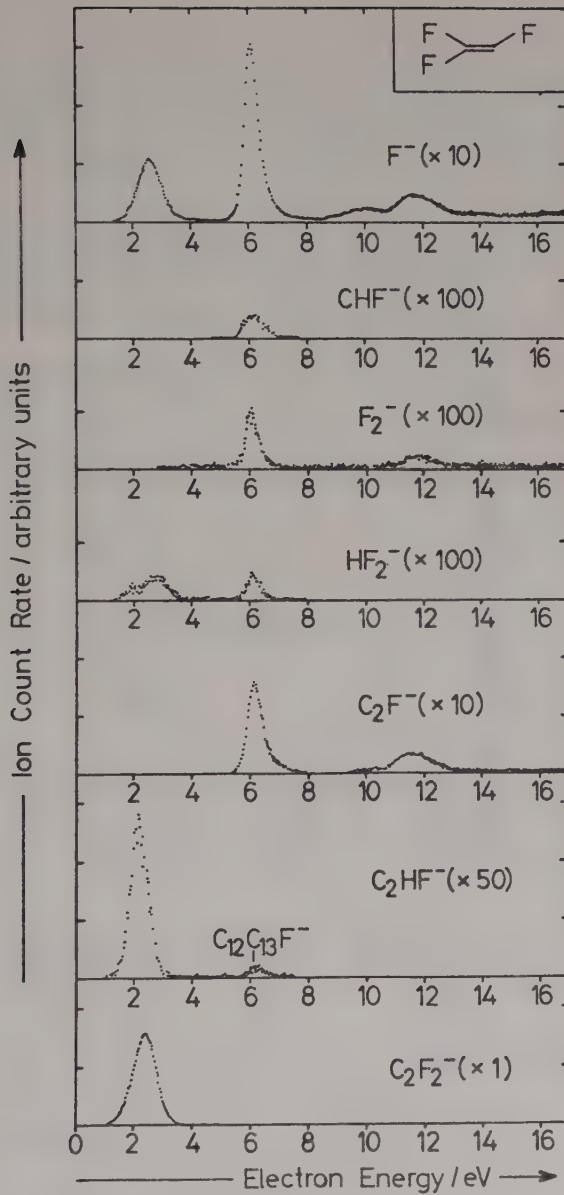


Abb.18: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus Trifluorethylen

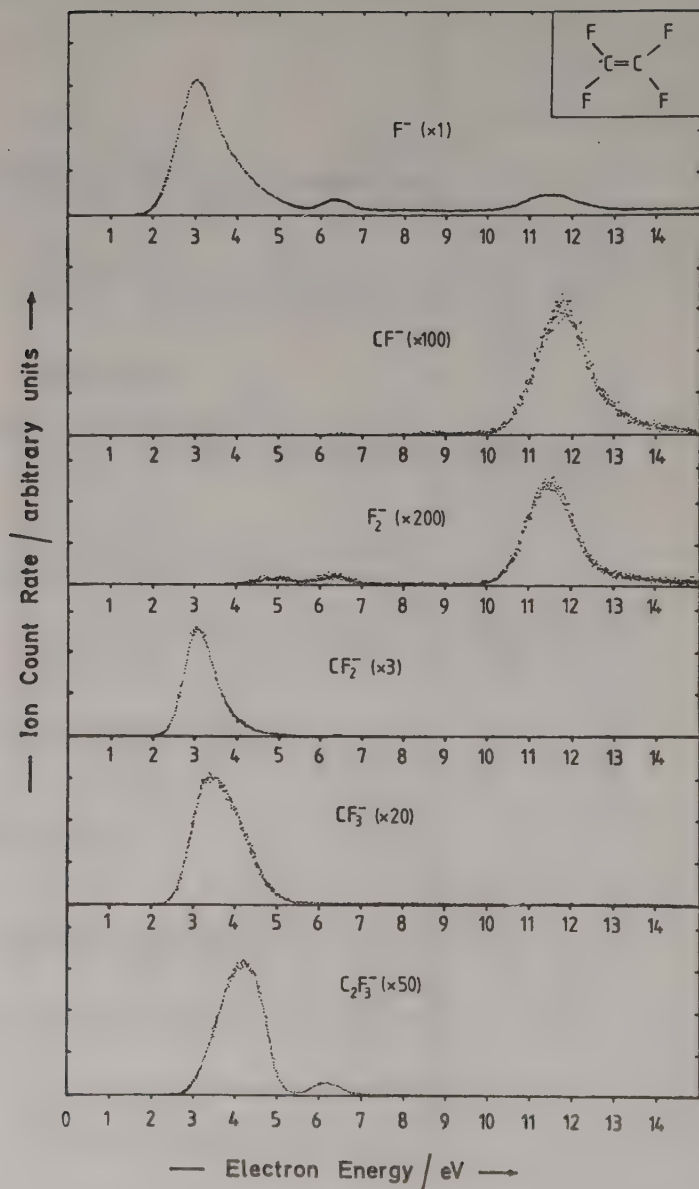
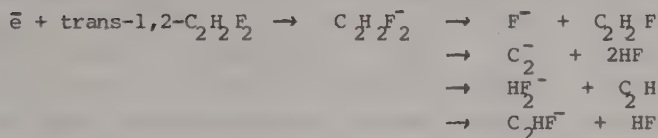
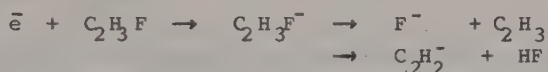


Abb.19: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus Tetrafluorethylen

wegen der hohen Elektronenaffinität des Fluoratoms energetisch immer erreichbar ist. Das durch Elektroneneinfang in das π^* -Orbital gebildete Anion dissoziiert also über den Bruch einer σ -Bindung.

Die Abb.14 bis 19 zeigen außerdem, daß der Zerfall in F^- bei den meisten Verbindungen nicht der dominierende Zerfallskanal ist. Bereits der Zerfall der 1. Resonanz erzeugt eine Vielzahl verschiedener negativer Fragmente aus dem $^2\Pi$ -Anion.

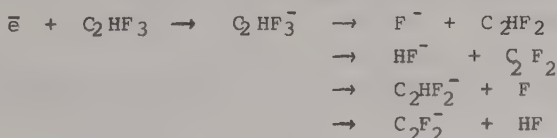
Mit Hilfe der thermodynamischen Werte ergeben sich für die Dissoziation aus der 1. Resonanz für Fluorethylen und 1,2-Difluorethylen folgende Fragmentierungen:



Die Fragmentbildung ist beim cis-1,2-Difluorethylen die gleiche wie bei der trans-Verbindung, jedoch mit teilweise anderer Energieabhängigkeit (siehe Abb.15 und 16). Die Intensitäten der Produkte aus der 1. Resonanz sind ähnlich.

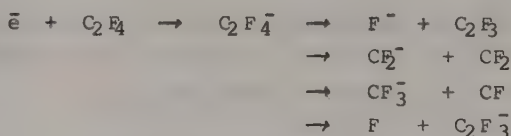
1,1-Difluorethylen bildet im Gegensatz zu den beiden anderen Isomeren in der 1. Resonanz nur sehr wenig F^- (siehe Abb.17).

Dem Trifluorethylen sind folgende Dissoziationskanäle für den Zerfall des tiefsten Anionenzustandes zuzuordnen:



Wie bei der cis - und trans - Verbindung ist die mit HF verbundene Fragmentierung dominierend. Möglicherweise /11/ führt die durch den Elektroneneinfang induzierte C=C Schwingung über eine Verkleinerung des $\angle \text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ Winkels zur dissoziativen Bildung von HF, wobei die negative Ladung immer beim Rest verbleibt, da HF^- nicht stabil ist.

Das Tetrafluorethylen schließlich fragmentiert folgendermaßen:



Hier beobachtet man zum ersten Mal durch Bindungsbruch entstandene Fragmente aus der 1. Resonanz. Dabei tritt das CF_2^- mit relativ großer Ausbeute auf. Dies kann als eine Folge des Elektronenabzugs aus der C-C- σ -Bindung durch die Fluorsubstituenten gewertet werden, mit dem Ergebnis einer Schwächung dieser Bindung. Während die Bindungsstärke im Ethylen noch 7.5 eV beträgt, liegt sie bei 1,1-Difluorethylen um fast 2eV erniedrigt bei 5.6eV und im Tetrafluorethylen sogar nur noch bei 3.0 eV.

Zusammenfassend ergeben sich für die Fluor-Ethylene folgende Ergebnisse:

- In der ET tritt im Energiebereich von 0 bis 5 eV jeweils nur eine Resonanz auf.
- Die vertikale Anlagerungsenergie wächst mit dem Grad der Fluorierung.
- Die Anionen von Ethylen und den Fluorethylenen sind nicht planar.

- Die Anionen zerfallen in eine Vielzahl stabiler negativ geladener Fragmente.

Das Fragment F^- tritt bei allen untersuchten Fluor-Ethylenen auf.

Nur C_2F_4 dissoziiert über den Bruch einer Doppelbindung.

T a b e l l e 1

Resonanzmaxima ϵ_0 und Halbwertsbreite $\Gamma/2$ der 1. Resonanz, beobachtet in der Elektronentransmission (ET) und der dissoziativen Elektronenanlagerung (DEA)

Molekül	ϵ_0 / eV*			$\Gamma/2$ / eV	
	diese Arbeit DEA	diese Arbeit ET	Burrow et al. [95] ET	diese Arbeit DEA	diese Arbeit ET
C_2H_4	-	1.75	1.78	-	0.65
C_2H_3F	2.05	1.9	1.91	0.55	0.75
trans-1,2- $C_2H_2F_2$	1.95	1.85	1.84	0.85	0.82
cis-1,2- $C_2H_2F_2$	2.2	2.15	2.18	0.85	0.83
1,1- $C_2H_2F_2$	2.4	2.4	2.39	?	1.0
C_2HF_3	2.65	2.45	2.45	1.0	0.95
C_2F_4	3.0	3.0	3.0	1.2	0.9

*Burrow et al.: ± 0.05 eV

diese Arbeit : ± 0.1 eV

Chlor-Ethylene

Die Abb.20 und 21 zeigen die Spektren aus der Elektronentransmission von den Chlorethylenen. Die gefundenen Resonanzen sind in Tabelle 2 aufgelistet; sie enthält zum Vergleich noch Werte aus Transmissionsexperimenten von Burrow et al./12/.

T a b e l l e 2

Resonanzmaxima ϵ_0 und Halbwertsbreite $\Gamma/2$ der 1. u. 2. Resonanz, beobachtet in der Elektronentransmission (ET).

Molekül	ϵ_0^* / eV		$\Gamma/2 \text{ eV}$
	diese Arbeit	Burrow et al.	diese Arbeit
cis - / trans - 1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	0.97 2.36	0.96 2.26	0.48 0.90
1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂	0.88 1.73	0.76 1.63	0.53 0.52
C ₂ HCl ₃	0.71 1.75	0.59 1.59	0.41 0.91
C ₂ Cl ₄	0.50 1.41	0.30 1.30	0.20 0.83
cis - / trans - 1,2-C ₂ Cl ₂ F ₂	1.45	--	0.55
1,1-2,2-C ₂ Cl ₂ F ₂	1.38	--	1.13

*Burrow et al.: $\pm 0.05 \text{ eV}$

diese Arbeit : $\pm 0.1 \text{ eV}$

Während im Transmissionsspektrum des unsubstituierten Ethylens, ebenso wie bei den Fluorethylenen, nur eine Resonanz auftritt, die der Besetzung des 1. normalerweise unbesetzten MO's zugeordnet wird, enthalten die Chlorethylene zwei Resonanzen in einem Energieabstand von ca. 1 eV.

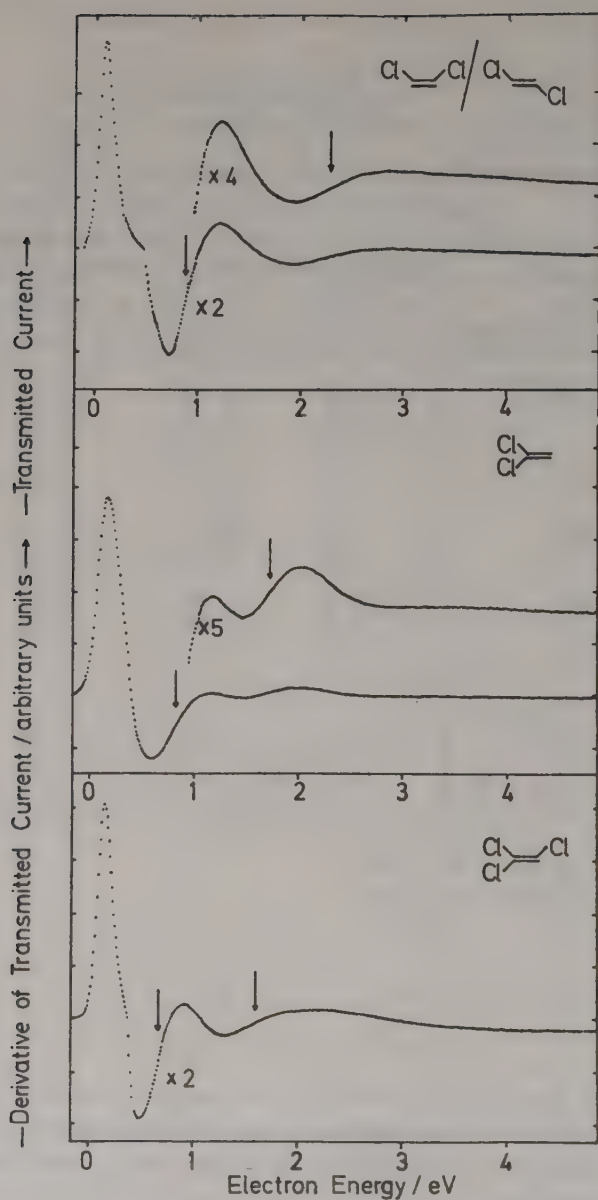


Abb. 20: Transmissionsspektren von 1,2-Dichlorethylen (cis/trans), 1,1-Dichlorethylen und Trichlorethylen

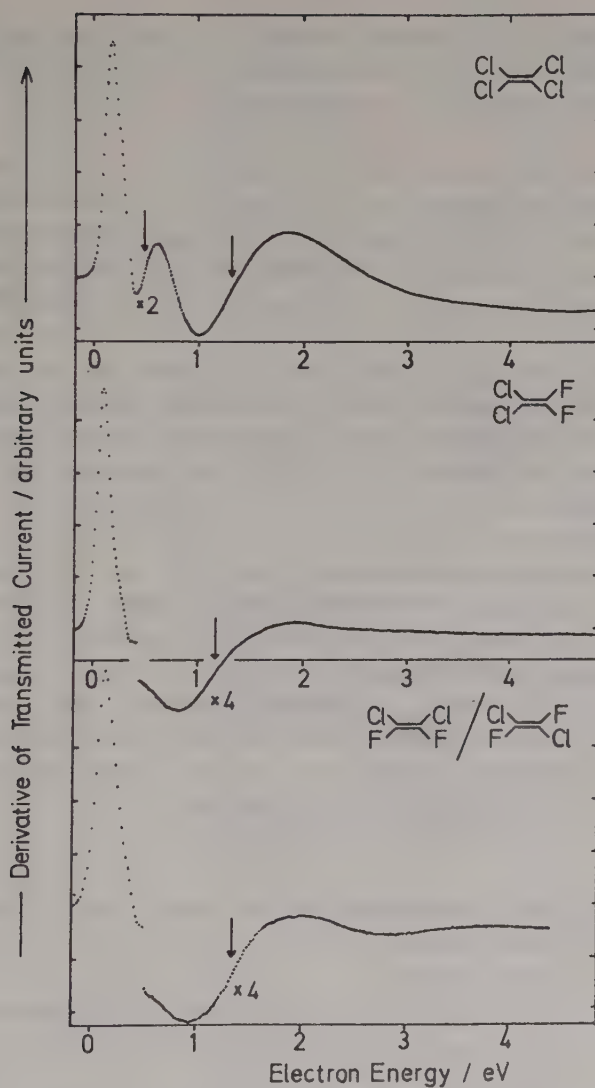


Abb.21: Transmissionsspektren von Tetrachlorethylen,
1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen und
1,2-Dichlordifluorethylen (cis/trans)

Die energetisch tiefer liegenden Resonanzen werden ebenfalls der temporären Besetzung der entsprechenden π^* MO's zugeordnet, die höher liegenden Resonanzen der Besetzung des σ^* MO's /12/.

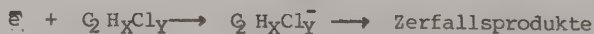
Die Energielage verschiebt sich mit steigender Chlorierung hin zu kleineren Werten. Während die π^* Resonanz des 1,2-Dichlorethylen (cis/trans) noch ca. 1 eV beträgt, ist sie beim Tetrafluoräthylen auf ca. 0.5 eV erniedrigt. Für die σ^* -Resonanz wird bei diesen Molekülen sogar eine Stabilisierung um mehr als 1 eV beobachtet.

Erklären kann man sich den Einfluß der Chlorierung auf π und π^* MO's durch das Zusammenspiel von induktivem und resonantem Effekt. Aus der Photoelektronenspektroskopie ist bekannt /13,14/, daß die vertikale Ionisierungsenergie von 10.5 eV in Ethylen zu 9.3 eV im Tetrachlorethylen abnimmt, was einer Destabilisierung des π -Orbitals entspricht.

Wegen des kleinen Energieunterschiedes zwischen dem π -Orbital der Vinylgruppe und dem entsprechenden Cl(p)-Orbital kann die resonante Wechselwirkung den induktiven Effekt dominieren.

Für das normalerweise unbesetzte π^* MO ist die resonante Wechselwirkung weniger bedeutend, wegen der großen Energiedifferenz der wechselwirkenden Orbitale. Deshalb dominiert hierbei der induktive Effekt, so daß es zu der experimentell beobachteten Stabilisierung des π^* Anions kommt.

Der Zerfall eines Muttermolekülanions kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



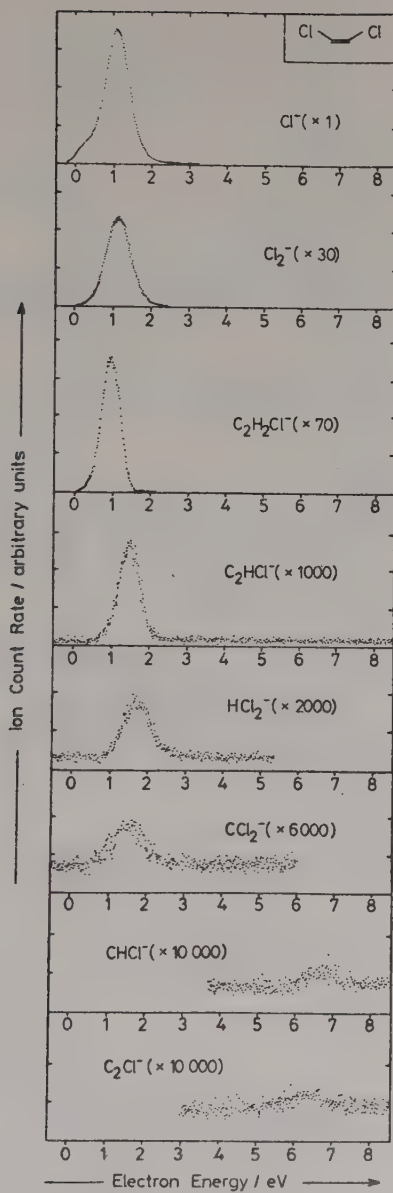


Abb.22: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,2-Dichlorethylen (cis)

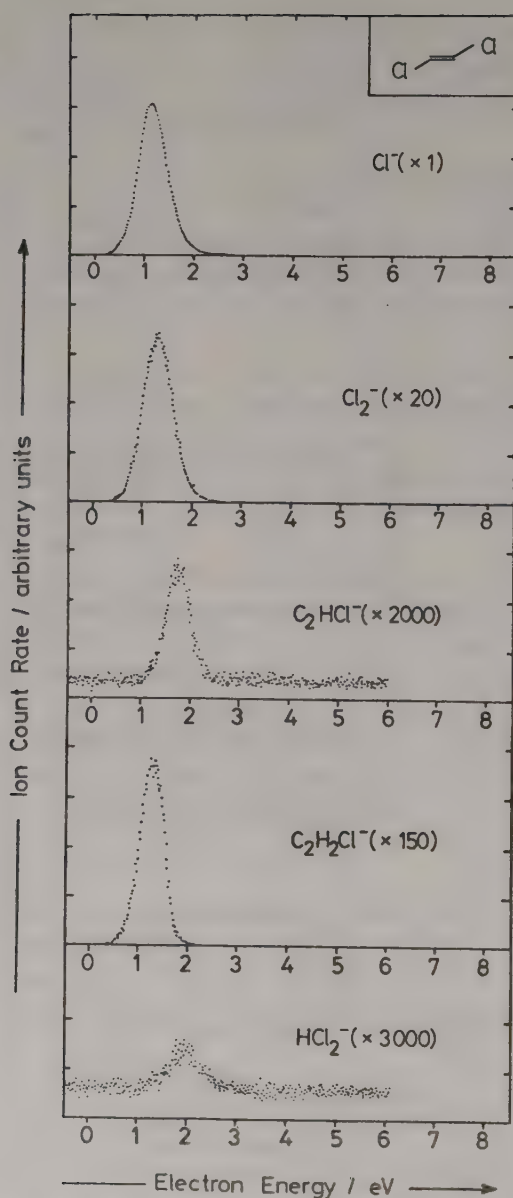


Abb.23: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,2-Dichlorethylen (trans)

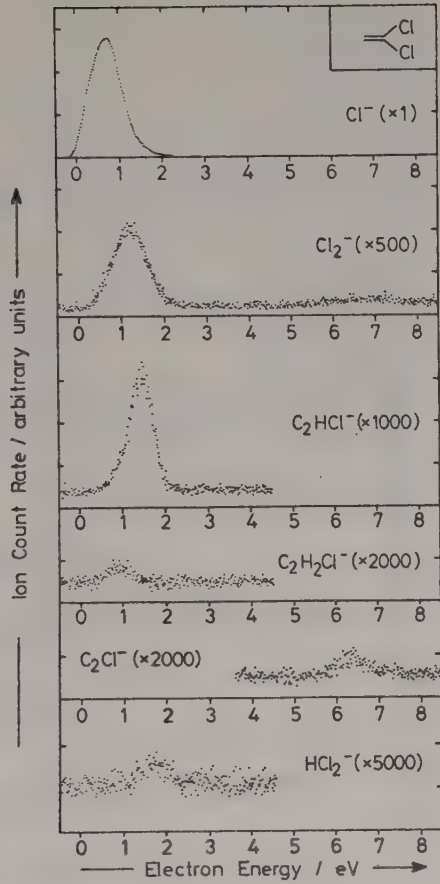


Abb.24: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,1-Dichlorethylen

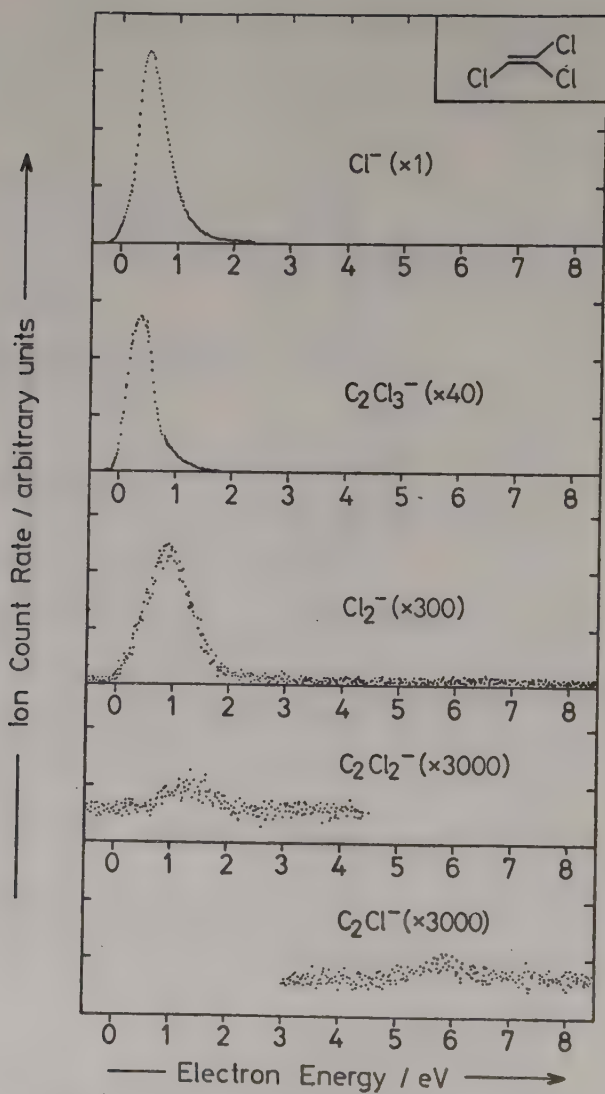


Abb.25: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus Trichlorethylen

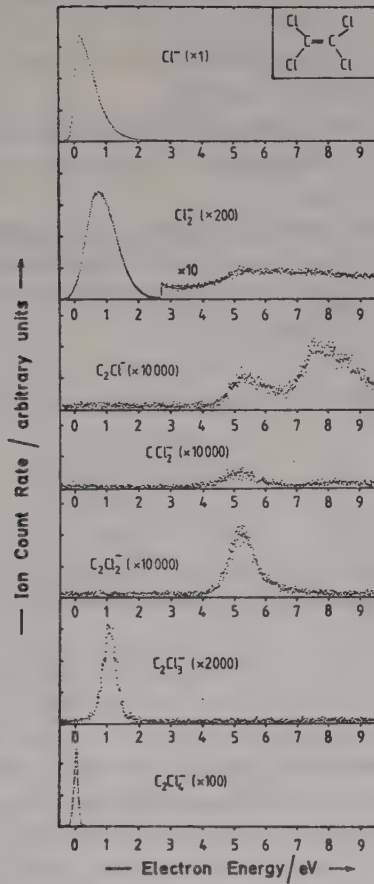


Abb.26: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus Tetrachlorethylen

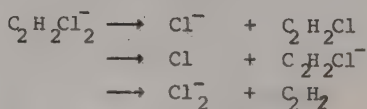
Die Abb.22 bis 26 zeigen die von Kaufel et al. angefertigten Spektren /5/ der DEA im Energiebereich von 0 bis ca. 8 eV.

Wie auch aus den Abb.22 bis 26 zu erkennen ist, tritt Cl^- eindeutig als intensivstes Fragment hervor, wie dies auch bei den Chlormethanen der Fall ist /15/.

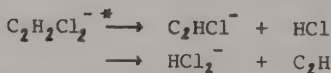
Eine Zuordnung der Ionenausbeutekurven zu den Strukturen der transmittierten Elektronen ist im Gegensatz zu den Fluorethylenen /16/ nur grob möglich.

Für cis-1,2-Dichlorethylen werden im wesentlichen die gleichen Fragmente beobachtet wie für die trans-Verbindung, mit ähnlicher Energielage und Intensität. Entsprechend der Energielage ergeben sich folgende Zerfälle:

Zerfall der 1.Resonanz (entsprechend 0.97 eV in der ET)

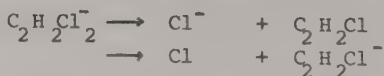


Zerfall der 2.Resonanz(entsprechend 3.36 eV in der ET)

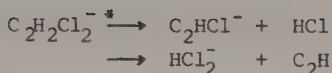


Das 1,1-Dichlorethylen zeigt ein ähnliches Verhalten wie die beiden Isomeren des 1,2-Dichlorethylens. Es treten zur Hauptsache die gleichen Fragmente auf, jedoch liegt die Resonanzenergie zur Erzeugung von Cl^- ca.0.3 eV niedriger. Als Zerfallskanäle ergeben sich:

Zerfall der 1.Resonanz (entsprechend 0.88 eV in der ET)

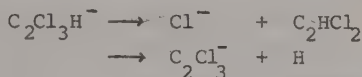


Zerfall der 2.Resonanz (entsprechend 1.73 eV in der ET)

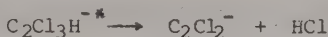


Trichlorethylen ergibt ebenfalls Cl^- und Cl_2^- , außerdem noch C_2Cl_3^- und C_2Cl_2^- . Folgende Fragmentierungen treten auf:

Zerfall der 1. Resonanz (entsprechend 0.71 eV in der ET)



Zerfall der 2. Resonanz (entsprechend 1.75 eV in der ET)



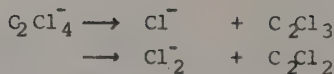
Cl^- ergibt einen symmetrischen Peak mit einer Energiebreite von ca. 2 eV und wird wahrscheinlich aus beiden Resonanzen gebildet.

Beim Tetrachlorethylen werden die Ionen Cl^- , Cl_2^- , C_2Cl_3^- und C_2Cl_4^- beobachtet. Auffällig ist der schmale Peak von C_2Cl_4^- . In der Reihe der Chlor-Ethylene ist dies der einzige Fall, wo ein Muttermolekülanion mit Hilfe der DEA nachgewiesen werden konnte. Die Lebenszeit dieses Ions wird von Johnson et al. mit 14 ± 3 us angegeben /17/.

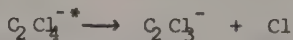
I.a. können Muttermolekülanionen nicht mit der Massenspektroskopie nachgewiesen werden, da die Autodetachment-Lebenszeit kleiner ist als die Flugzeit des Ions von der Ionenquelle bis zum Detektor.

Das Tetrachlorethylen liefert folgende Fragmentierungen:

Zerfall der 1. Resonanz (entsprechend 0.50 eV in der ET)

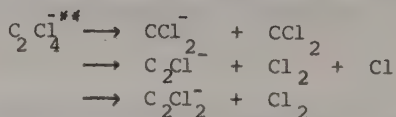


Zerfall der 2. Resonanz (entsprechend 1.41 eV in der ET)



Zerfall der 3. Resonanz (bei Energien ab ca. 5 eV, d.h. außerhalb des

Meßbereichs des durchgeführten Elektronentransmissionsexperiments)



Insgesamt ergeben sich für die Cl-Ethylene folgende Ergebnisse:

- In der ET treten bei allen chlorierten Ethylenen im Energiebereich von 0 - 5 eV zwei Resonanzen auf.
- Die vertikale Elektronenanlagerungsenergie sinkt mit der Chlorierung.
- Die Anionen aus der DEA zerfallen in eine Vielzahl stabiler negativer Fragmente, von denen das Cl^- in jedem Falle das intensivste ist.

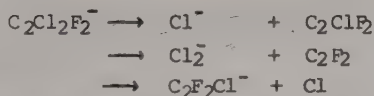
Chlorfluorsubstituierte Ethylene

Da σ^* -Orbitale in den Transmissionsspektren der Fluorethylenen nicht beobachtet wurden, ist es interessant mit Fluor und Chlor gemischt substituierte Ethylene zu studieren.

Untersucht wurden das 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen und das 1,2-Dichlordifluorethylen (cis/trans).

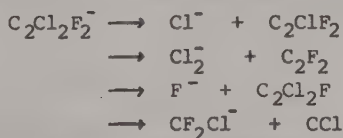
In beiden Fällen tritt nur eine Resonanz auf, deren Energielage näherungsweise übereinstimmt mit der Π^* -Resonanz von Tetrachloethylen (siehe Tabelle 3, sowie Abb.21).

Mit Hilfe der DEA wurden folgende Fragmentierungsprozesse beim 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen beobachtet /6/: (siehe Abb.27 und 28):



Es gibt hier also zwei komplementäre Prozesse, die zur Bildung von Cl^- bzw. Cl führen.

Das 1,2-Dichlordifluorethylen liefert folgende Fragmentierungen:



Außerdem können bei beiden Chlorfluorethylenen die Muttermolekülanionen durch Peaks mit einer Halbwertsbreite < 0.3 eV bei 0 eV nachgewiesen werden, wie dies auch beim Tetrafluorethylen der Fall ist.

Es ist möglich, daß in den Resonanzen der ET folgende mit der DEA nachgewiesenen Anionen gesehen werden: QF_2Cl_2^- , Cl^- , Cl_2^- , und $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}^-$ beim 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen und $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2^-$, Cl^- und Cl_2^- beim 1,2-Dichlordifluorethylen.

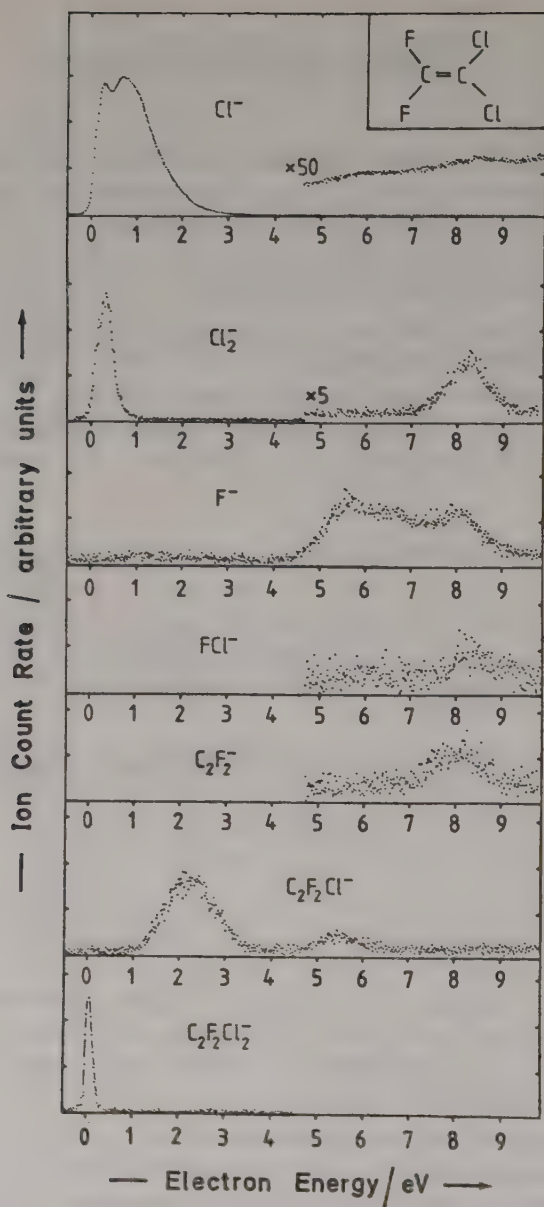


Abb.27: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen

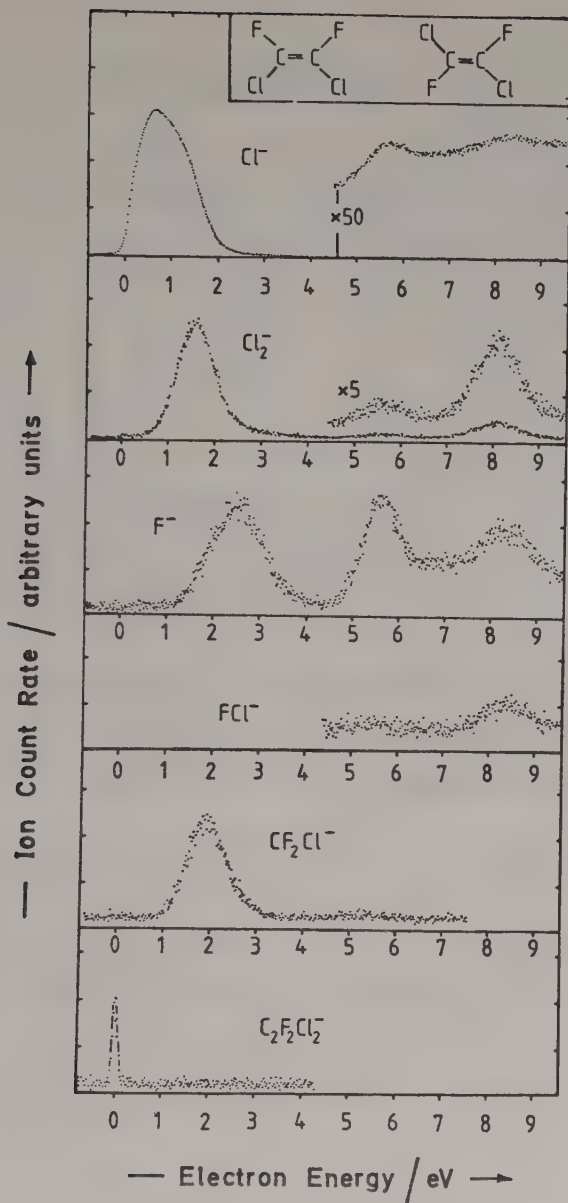


Abb.28: Ionenausbeutekurven für die negativ geladenen Fragmente aus 1,2-Dichlordifluorethylen (cis/trans)

Zusammenfassung:

- In der ET tritt bei den untersuchten Chlorfluorethylenen nur eine Resonanz auf
- Es entstehen eine Vielzahl von Fragmenten und ebenfalls langlebige Muttermolekülanionen, die mit der DEA nachgewiesen werden können.

T a b e l l e 3

Resonanzmaxima ϵ_0 und Halbwertsbreite $\Gamma/2$
beobachtet in der Elektronentransmission (ET) .

Molekül	ϵ_0 / eV	$\Gamma/2$ eV
cis - / trans - 1,2-C ₂ Cl ₂ F ₂	1.45	0.55
1,1-2,2-C ₂ Cl ₂ F ₂	1.38	1.13
C ₂ H ₃ CN	0.49	0.13
	0.61	0.04
	2.83	0.86
CH ₃ CN	2.95	1.03

Acryl - und Acetonitril

Acrylnitril weist im ET-Spektrum drei Resonanzen auf, von denen die dritte in energetisch ähnlicher Lage aufgefunden wird, wie die einzige Resonanz des Acetonitrils (siehe Abb.29).

Ferner ergibt die Berechnung des thermodynamischen Auftretspotentials ΔH_0 (siehe auch "Beschreibung der dissoziativen Elektronenanlagerung durch Born-Oppenheimer Potentialkurven") nach

$$\Delta H_0 = D(A-B) - EA(B)$$

bzw. ausgedrückt in den Größen der Bildungsenthalpien

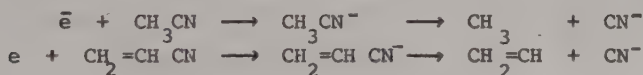
$$\Delta H_0 = \Delta H_f(A) + \Delta H_f(B^-) - \Delta H_f(AB)$$

$$\text{und mit } \Delta H_f(B^-) = \Delta H_f(B) - EA(B)$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_f(A) + \Delta H_f(B) - EA(B) - \Delta H_f(AB)$$

mit den Werten aus Tabelle 4 eine Mindestenergie für die Bildung von CN^- aus Acetonitril von ca. 1.3 eV.

Experimentell wurde das Fragment CN^- mittels DEA sowohl für das Acryl- als auch das Acetonitril bei ca. 3 eV gefunden /18/:



Deshalb ist die Resonanz bei 3 eV in der ET als Elektroneneinfang in die $C\equiv N$ -Bindung für beide Moleküle anzunehmen.

Im Falle des Acrylnitrils ist außerdem ein Elektroneneinfang in ein vinyl- π^* -Orbital zu vermuten, das durch den resonanten Effekt mit der Cyanogruppe destabilisiert wird, unter Verschiebung der Resonanz hin zu niedrigerer Energie.

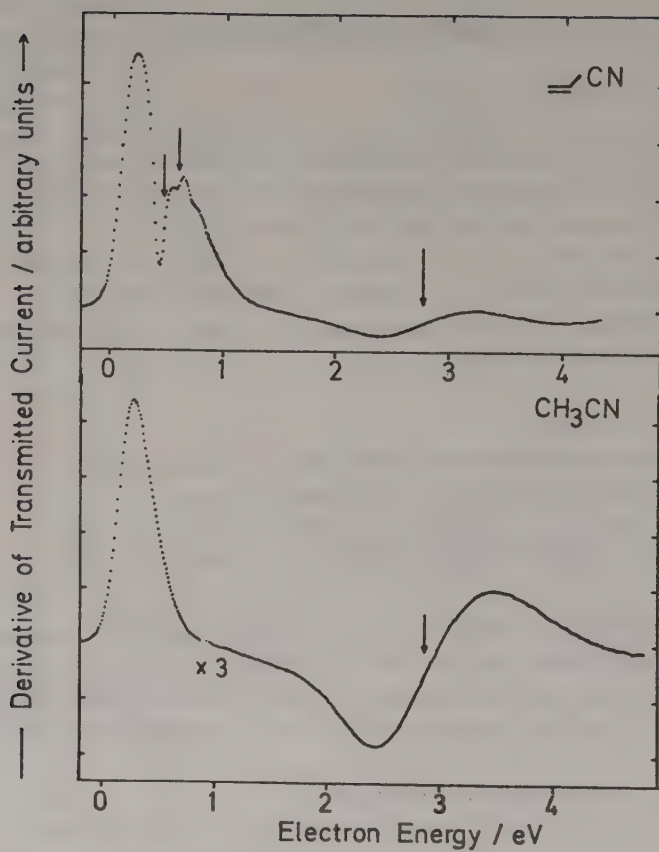


Abb.29: Transmissionsspektren von Acrylnitril
und Acetonitril

Allen und Propin

Allen und Propin wurden von Frenking und Schwarz theoretisch studiert /19/. Für die Neutralkomplexe ergab sich als Ergebnis von ab initio und MNDO-Rechnungen eine größere Stabilität des Propins, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt /20/. Danach ist das Propin um 1.7 kcal/Mol stabiler als das Allen.

Für die Radikalanionen und - kationen hingegen wurde die umgekehrte Stabilität errechnet. Experimentell wurde das für die Kationen durch die Ergebnisse Photoionisation bestätigt /21/, wonach Allen um 24 kcal/Mol stabiler als Propin ist.

Erklärt werden kann dies durch drastische Geometrieänderungen, die in Folge der Redoxreaktion eintreten.

Für die Anionen waren bisher keine experimentellen Daten verfügbar. Mit Hilfe der ET-Spektroskopie konnten jedoch die Elektronenaffinitäten von Allen ($= -1.9 \pm 0.1$ eV) und Propin ($= -2.8 \pm 0.1$ eV) ermittelt werden (siehe Abb. 30). Demnach ist das Allenanion um 0.9 eV stabiler als das Propanion.

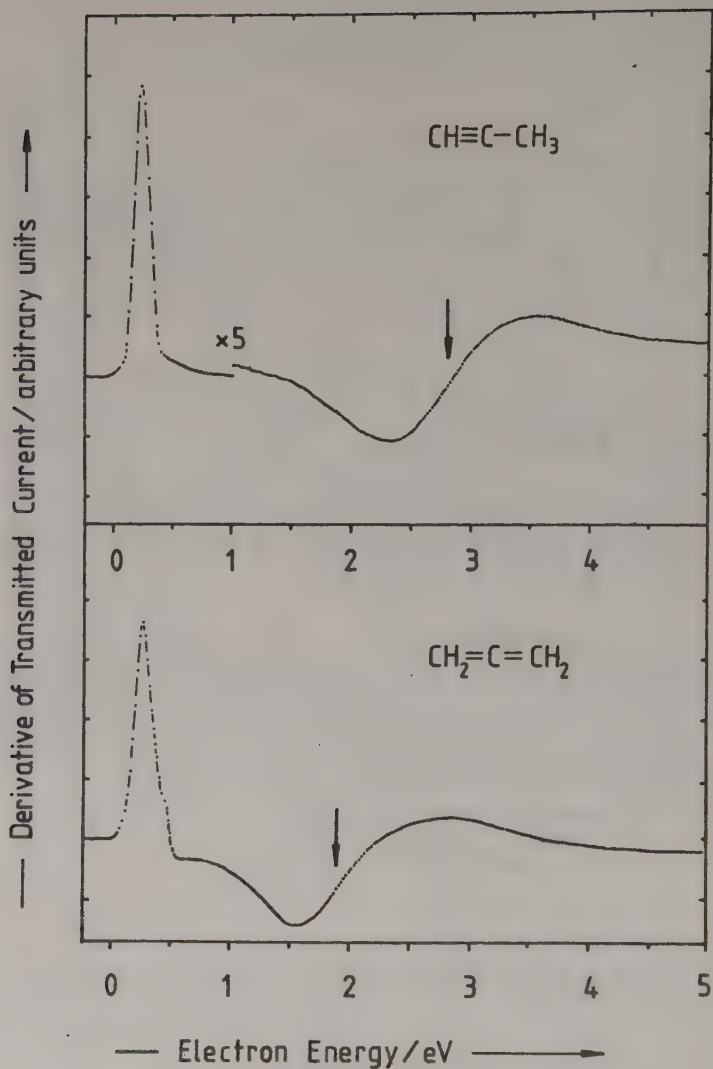


Abb.30: Transmissionsspektren von Propin und Allen

T a b e l l e 4

Thermodynamische Werte der an den Reaktionen
beteiligten Atome, Radikale und Moleküle

	$\Delta H_f^{298} / \text{eV}$	Ref
C_2H_4	0.54	/23/
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	1.21	/24/
trans-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	-3.04	/25/
cis-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	-3.08	/25/
1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	-3.47	/26/
C_2HF_3	-4.85	/24/
C_2F_4	-6.83	/23/
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}$	-0.52	/24/
C_2H	4.9 ± 0.3	/23/
CH_3	1.47	/30/
CH_3CN	0.91	/30/
CH_2	4.00 ± 0.04	/23/
CF_2	-1.89 ± 0.05	/23/
HF	-2.82 ± 0.01	/23/
CN	4.51	/30/
C_2	8.68 ± 0.04	/23/
	EA / eV	
CN	3.82	/27/
F	3.448 ± 0.005	/28/
C_2	3.45 ± 0.05	/29/
C_2H	3.73 ± 0.05	/29/

Zusammenfassung der Ergebnisse

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zeigen im Energiebereich von 0-5 eV mindestens eine Resonanz in der Elektronentransmission.

Ethylene

Beim unsubstituierten Ethylen wurde in der Elektronentransmission bei ca. 1.8 eV eine Resonanz gefunden, die dem temporären Einfang eines Elektrons in das tiefste normalerweise unbesetzte MO zugeordnet wird.

Die dissoziative Elektronenanlagerung kann über den in der ET gefundenen Anionenzustand keine Information liefern, da die tiefsten Zerfallskanäle ($\rightarrow \text{C}_2^- + 2\text{H}_2$, $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}^-$) noch weit über der Lage dieser shape-Resonanz liegen.

Die Fluor-Ethylene zeigen eine Verschiebung der beim unsubstituierten Ethylen gefundenen Resonanz hin zu höheren Anlagerungsenergien mit steigender Fluorierung. Es gibt jedoch Anhaltspunkte für eine Abnahme der negativen adiabatischen Elektronenaffinität. Im Bilde von Molekülorbitalen kann die Resonanz als Mischung von π^* mit hochliegenden σ^* MO's interpretiert werden /11/.

Die Anionen aller substituierten Ethylene zerfallen in eine Vielzahl negativer Fragmente, die teilweise den in der ET gefundenen Resonanzen zugeordnet werden können.

Bei den Chlor-Ethylenen treten in der ET jeweils zwei Resonanzen auf, deren Anlagerungsenergie sich mit Zunahme der Chlorierung erniedrigt. Die energetisch tiefer liegende Resonanz wird der Besetzung des jeweils tiefsten π^* MO's zugeordnet, die energetisch höher liegende Resonanz der Besetzung des tiefsten σ^* MO's.

Acryl - und Acetonitril

Der resonante Elektroneneinfang der Nitrilgruppe zeigt sich im ET-Spektrum von Aceto- und Acrylnitril bei einer Energie von fast 3 eV.

Im Falle der tieferliegenden Resonanzen von Acrylnitril bei ca. 0.5 und 0.6 eV handelt es sich vermutlich um das Ergebnis des Elektroneneinfangs in die Vinylgruppe.

Die DEA ergibt bei ca. 3 eV sowohl für Acryl- als auch für Acetonitril eine Fragmentierung in CN^- und bestätigt somit das Ergebnis der ET für den Elektroneneinfang in die Nitrilgruppe.

Allen und Propin

Die in der ET gefundenen Resonanzen der Tautomeren Allen und Propin zeigen, daß das Allenion stabiler als das Propanion ist. Semiempirische Rechnungen stimmen hiermit überein.

AnhangBerechnung der magnetischen Flußdichte

Die magnetische Flußdichte B gibt die Zahl der magnetischen Feldlinien an, die eine Fläche von 1 m^2 durchziehen. B ist ein Maß für die Kraft eines Magneten.

Die magnetische Flußdichte ist direkt proportional der magnetischen Feldstärke H :

$$B = \mu H$$

Der Proportionalitätsfaktor μ wird magnetische Permeabilität genannt. Er gibt die Leitfähigkeit von Werkstoffen für die magnetischen Feldlinien an.

Die magnetische Feldstärke wird durch folgende Formel beschrieben:

$$H = NI/l$$

mit N : Windungszahl einer Spule; I : der durch die Spule fließende Strom; l : Spulenlänge.

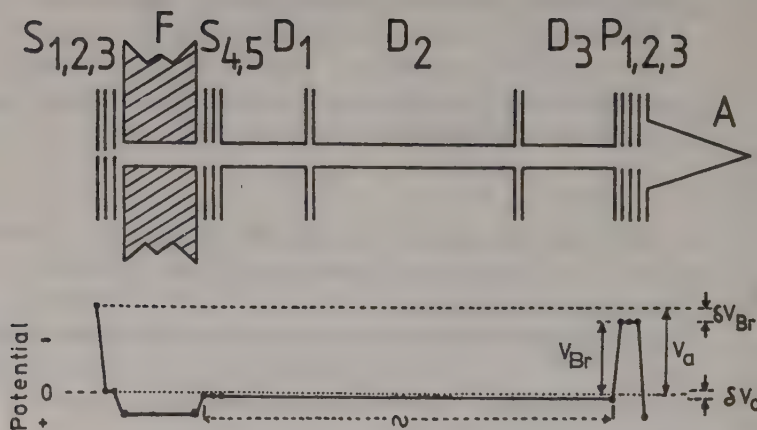
Somit ergibt sich für die magnetische Flußdichte:

$$B = \mu NI/l \quad (\text{Vs/m}) \quad \text{bzw. mit } 1 \text{Vs/m}^2 = 10^4 \text{ G}$$

$$B = 10^4 \mu NI/l \quad (\text{G})$$

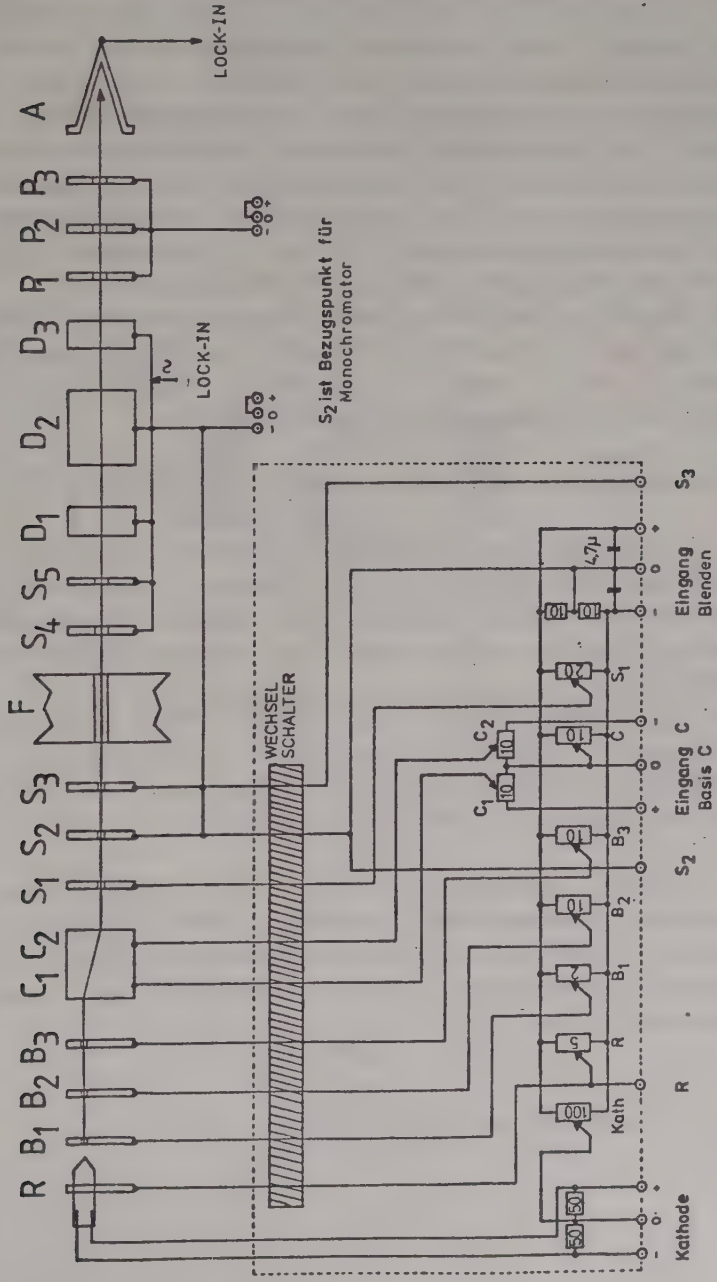
Gearbeitet wurde mit einer Stromstärke von 8 A. Mit $N = 970$, $l = 0.5 \text{ (m)}$ und $\mu = 10^{-7} \cdot 4\pi \text{ (Vs/Am)}$ ergibt sich B zu 195 (G).

Abb.31: Potentialverlauf im Streukammer-Nachweis-Bereich



- V_{Br} : Bremspotential
 V_a : Beschleunigungspotential
 δV_{Br} : $V_a - V_{Br}$
 δV_a : Modulationspotential

Abb.32: Spannungsversorgung des Spektrometers



Funktionsweise des Lock-In Verfahrens

Die Aufgabe des Lock-In Verfahrens ist es, das Signal/Rauschverhältnis (S/R) zu verbessern.

Das Signal ist in unserem Falle der Transmissionsstrom, das Rauschen sind statistische Schwankungen der Stromkurve.

Geht man von einem S/R von 1/1 aus, so sind Signal und Rauschen in diesem Falle nicht mehr unterscheidbar. Kleine Änderungen des Elektroneneinfangsquerschnitts ($dQ/d\epsilon$) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie können deshalb nicht erfaßt werden.

Eine Verbesserung des S/R wird durch Rauschunterdrückung erreicht und bewirkt eine deutliche Hervorhebung des Signals. Demzufolge können auch noch kleine Änderungen des Elektroneneinfangsquerschnitts erfaßt werden.

Die Rauschunterdrückung wird auf folgende Weise erzielt:

1. sinusförmige Modulation des Elektronenstroms im Bereich der Streukammer und Verarbeitung der Spannung - die durch einen Strom-Spannungswandler aus dem auf dem Auffänger A ankommenden Transmissionsstrom erzeugt wird - in einem phasenempfindlichen Gleichrichter.

Alle nicht in Phase liegenden Anteile des Stroms (statistische Schwankungen) erfahren also eine Schwächung, die bei Phasengegenläufigkeit sogar zur Auslöschung führt, nur in Phase liegende Anteile werden maximal weitergeleitet.

2. Einengung (einengen = to lock in) der Frequenzbreite der restlichen Rauschspannung vermittels eines nachgeschalteten Tiefpasses. Wie nämlich aus der Theorie hervorgeht /22/ ist die mittlere Rauschspannung u direkt proportional zur Wurzel aus Frequenzbandbreite:

$$u \propto \sqrt{\Delta\nu}$$

3. Verstärkung des erhaltenen Signals

Das Prinzipschaltbild der Abb.33 zeigt den Hauptteil des Lock-In Verstärkers, das ist ein Ringmodulator aus vier Dioden. Die Innenwiderstände dieser Dioden werden mit einer sinusförmigen Vergleichsspannung geschaltet. Die Signalspannung wird im Takt der Modulationsfrequenz vorzeichenrichtig auf einen Ladekondensator C gelegt. Der Tiefpaß zur Herabsetzung der restlichen Rauschspannung ist nachgeschaltet.

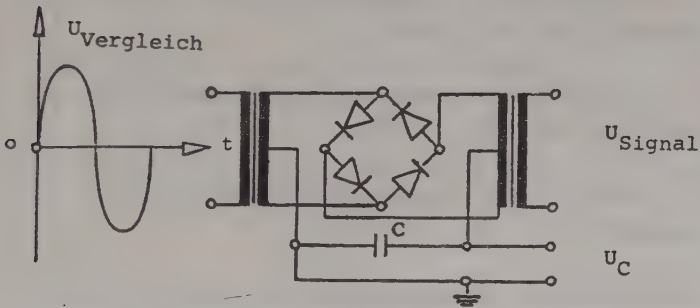


Abb.33: Ringmodulator des Lock-In Verstärkers

Literaturverzeichnis

- /1/ G.J. Schulz
Rev.Mod.Phys. 45,423 (1973)
- /2/ A. Stamotovic und G.J. Schulz,
Rev.Sci.Instr. 41, 423 (1970)
- /3/ W. Bleakney und J.A. Hipple,Jr.
Phys.Rev. 53, 521 (1938)
- /4/ M. Heni, E. Illenberger, H. Baumgärtel
Chem.Phys.Lett. 87, 3 (1982)
- /5/ R. Kaufel, E. Illenberger, H. Baumgärtel
Chem.Phys.Lett. 106, 4 (1984)
- /6/ E. Illenberger und H. Baumgärtel
J.Electron Spectrosc.Relat.Phen. 33., 123-139 (1984)
- /7/ I.C. Walker, A. Stamotovic und S.F. Wong
J.Chem.Phys. 69, 5332 (1978)
- /8/ C.R. Bowman und W.D. Miller
J.Chem.Phys. 42, 681 (1965)
- /9/ M. Heni, G. Kwiatkowski und E. Illenberger
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 88, 670 (1984)
- /10/ M.N. Paddon-Row, N.G. Rondan, K.N. Houk
und K.D. Jordan
J.Am.Chem.Soc. 104, 1143 (1982)
- /11/ E. Illenberger
Habilitationsschrift, Freie Univ. Berlin (1982)

- /12/ P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu und J.D. Jordan
Chem.Phys.Lett. 82, 2 (1981)
- /13/ J.W. Rabalais
Principles of ultraviolet spec. (Wiley, New York, 1977)
- /14/ R.F. Lake and H. Thompson
Proc.Roy.Soc. A 315, 323 (1970)
- /15/ H.U. Scheunemann
Dissertation, Freie Univ. Berlin (1980)
- /16/ N.S. Chiu, P.D. Burrow und K.D. Jordan
Chem.Phys.Lett. 68, 1 (1979)
- /17/ J.P. Johnson, L.G. Christophorou und J.G. Carter
J.Chem.Phys. 44, 3856 (1966)
- /18/ M.Heni
noch unveröffentliche Ergebnisse
- /19/ G. Frenking und H. Schwarz
Z.Naturforsch. 37b, 1602-1605 (1982)
- /20/ B. Ciommer, K.M. Ngyen, H. Schwarz, G. Frenking
und G. Kwiatkowski und E. Illenberger
Chem.Phys.Lett. 104, 23 (1984)
- /21/ A.C. Parr, A.J. Jason und R.Stockbauer
Intern.J.Mass.Spectrom.Ion Phys. 26, 23 (1978)
30, 319 (1979)
W.Wagner, K. Levsen und C. Lifshitz
Org.Mass Spectrom. 15, 271 (1980)
- /22/ K.D. Kramer
Elektronik-Praktikum, Bertelsmann Universitätsverlag
(Düsseldorf 1973)

- /23/ D.R. Stull und H. Prophet
JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS (1971)
- /24/ J.L. Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock,
J.T. Herron, K. Draxl und F.H. Field
Nat.Bur.Stand. NSRDS-NBS 26 (1969)
- /25/ H.-W. Jochims, W. Lohr und H. Baumgärtel
Nouv.J.Chim. 3, 109 (1979)
- /26/ J.H. Simmie und R. Tschuikow-Roux
J.Chem.Phys. 74, 4075 (1970)
- /27/ P.W. Harland und J.L. Franklin
J.Chem.Phys. 61, 1621 (1974)
- /28/ R.S. Berry und C.W. Reimann
J.Chem.Phys. 38, 1540 (1963)
- /29/ D. Feldmann
Z.Naturforsch. 25a, 621 (1970)
- /30/ H.M. Rosenstock, K. Draxl,
B.W. Steiner, J.T. Herron
J.Phys.Chem. Ref.Data
Vol.6, Suppl.1 (1977)

Lebenslauf

- Am 19.8.1950 wurde ich als Sohn von Herrn Georg Kwiatkowski und Frau Hildegard Kwiatkowski in Heide/Holst. geboren.
- 1957-1961 besuchte ich in Heide die Volksschule und
- 1961-1966 die Realschule.
- 1966-1970 erlernte ich den Beruf des Lacklaboranten bei der Fa. Herberts in Wuppertal
- 1970-1974 studierte ich in der Fachrichtung Chemie an der TFH Berlin
- 10.7.1974 erhielt ich mit dem Abschluß als Ing.grad. der Chemie die allgemeine Hochschulzugangsberechtigung
- 1974-1980 studierte ich Chemie an der FU Berlin
- 16.7.1980 erhielt ich das Chemie-Diplom
- 1980-1984 promovierte ich an der FU Berlin

